This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

BIOCHEM.
LIBRARY

THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

EMIL FISCHER COLLECTION

PRESENTED BY HIS SON

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXXV.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band CVII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXXV.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

Chemistry Lib.

QD 1
J9
v. 75-76
CHEMISTRY LIBRARY
BIOCHEM. LIBRARY

Inhaltsanzeige des LXXV. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die rothen Farbstoffe des Krapps; von Dr. Julius Wolff und Dr. Adolph Strecker 1

Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper; von Dr. Adolph Strecker . . 27

Ueber eine neue Bildungsweise des Aethylamins; von A. Strecker 46

Ueber eine neue, mit Stärkmehl isomere Substanz; von Professor J. Gottlieb 51

Ueber das Vorkommen von Jod in den Süfswasserpflanzen; von Ad. Chatin 61

Ueber das Vorkommen von Jod in Landpflanzen; von Prof. Fehling 67

Ueber die stickstoffhaltigen Verbindungen der Diphenreihe; von Laurent und Gerhardt 67

Ueber die Phenide, eine neue Klasse von organischen Verbindungen; von Laurent und Gerhardt 75

Vorläufiger Bericht über die Wirkung der Salpetersäure auf organische Alkalien; von Thomas Anderson 80

Ueber die Magnetisirung von Eisenstäben durch den galvanischen Strom; von Buff und Zamminer 83

Ueber die Abhängigkeit des electrischen Leitungsvermögens der Schwefelsäure von der Temperatur und dem Concentrationsgrade derselben; von Dr. E. Becker 94

Ueber die flüchtigen Oxydationsproducte des Terpentinöls mittelst Salpetersäure; von Dr. F. C. Schneider 101

M644301

Seite

Ueber das Aequivalent des Chroms und einige Hydrate des Chromoxyds; von J. Lefort 106

Beobachtungen über die Aetherbildung; von Th. Graham . . . 108

Bemerkung der Redaction 115

Ueber die Nachweisung von durch Meconium (Kindsfett) entstandenen Flecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen; von R. Fresenius 116

Zweites Heft.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats; von Dr. Heinrich Debus 121

Ueber den Kaligehalt des Blutes; von C. Enderlin 150

Ueber eine eigenthümliche Umsetzung der Ochsengalle. Ein Beitrag zur Kenntnifs der chemischen Constitution der Galle; von Dr. C. Enderlin in Carlsruhe 154

Ueber die Menschengalle; von Dr. C. Enderlin in Carlsruhe . . 162

Noch ein Wort über das Bilin; von Dr. C. Enderlin in Carlsruhe 166

Ueber die Anwesenheit der Galle in dem Blute; von Dr. C. Enderlin in Carlsruhe 167

Ueber den Zustand, in welchem das Arsen und Mangan im Sinter des Kochbrunnens zu Wiesbaden vorkommt; von R. Fresenius 172

Ueber die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu Moskau während der Cholerazeit; von N. Laskowsky 176

Notizen über Hippursäure und ihre Oxydationsproducte durch Bleisuperoxyd; von Dr. H. Schwarz 190

Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale; von H. Kolbe 211

Chemische Notizen; von Dr. Bolley 239

Ueber die Gesetze des Electromagnetismus; von J. Müller . . . 247

Drittes Heft.

Seite

Beiträge zur Geschichte der Capronsäure und Oenanthylsäure; von J. S. Brazier und Georg Gofsleth 249

Ueber die Amyloxydschwefelsäure und einige ihrer Salze; von Aug. Kekulé 275

Ueber Asparaginsäure aus Aepfelsäure; von Dr. Julius Wolff . . 293

Ueber das Styracin; von Dr. Julius Wolff 297

Ueber die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle; von Mitscherlich 305

Ueber Stibäthyl, ein neues antimonhaltiges organisches Radical; von C. Löwig und E. Schweizer 315

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen; von Dr. A. W. Hofmann 356

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXV. Bandes erstes Heft.

Ueber die rothen Farbstoffe des Krapps;

von Dr. *Julius Wolff* und Dr. *Adolph Strecker*.

In dem Gebiete der organischen Chemie findet sich fast keine Gruppe von Körpern, welche der Untersuchung soviel Schwierigkeiten darbietet, als die der Farbstoffe. Daher mag es rühren, dafs unsere Kenntnisse in dieser Beziehung, wenn wir den Indigo ausnehmen, welcher nach jeder Richtung hin durchforscht und erkannt ist, noch sehr mangelhaft sind; von vielen Farbstoffen ist uns kaum die Existenz bekannt, von anderen kennen wir aufserdem noch die procentische Zusammensetzung, welche durch eine mehr oder weniger sich anpassende empirische Formel dargestellt wird und nur eine sehr geringe Anzahl ist in neuerer Zeit soweit zugänglich geworden, dafs unsere Kenntnifs derselben den Anforderungen der heutigen Wissenschaft entsprechend ist. Die Ursache dieser Erscheinung mag wohl zum Theil darin begründet seyn, dafs es schwer ist, für die genauere Untersuchung eine hinreichende Menge von Material zu erhalten, indem diese Stoffe gewöhnlich nur in kleinem Verhältnifs in einer grofsen Masse vertheilt sich finden; sowie auf der anderen Seite der nur schwach ausgesprochene, in der Regel saure, Character der Farbstoffe, die Darstellung von Verbindungen in bestimmten Proportionen zu einer schwierigen Aufgabe macht.

Unter den Farbmaterialien läfst sich hinsichtlich seiner Wichtigkeit der Krapp jedem anderen an die Seite stellen; der Anbau der Färberröthe, die Zubereitung des Krapps und vor Allem seine vielfältige Anwendung in der Garnfärberei und Kattundruckerei, worin er die mannichfaltigsten, schönsten und dauerhaftesten Farben liefert, bilden wichtige Zweige des Ackerbaus und der Industrie. Seit Kuhlmann *) die Bahn der chemischen Untersuchung des Krapps betrat, haben viele Chemiker ihre Kräfte und Talente demselben Gegenstand gewidmet und man mufs es dankbar anerkennen, dafs die Arbeiten von Robiquet und Colin**), Runge***), Schunck†) und Debus††) uns über das chemische Verhalten der wirksamen Stoffe der Krappwurzel bedeutenden Aufschlufs gegeben haben. Eine oberflächliche Betrachtung der Resultate dieser verschiedenen Untersuchungen scheint zwar eine grofse Verschiedenheit und Nichtübereinstimmung derselben anzuzeigen, aber bei genauerer Einsicht läfst sich die Identität der Versuchsergebnisse erkennen, sowie die Unterschiede in den Angaben leicht erklären und ausgleichen. Die sorgfältige Untersuchung des Krapps, sowie vergleichende Versuche mit den prächtigen Präparaten der Hrn. Robiquet, Schunck und Debus, für deren Benutzung wir Hrn. Prof. Liebig, sowie Hrn. Dr. Debus zu Dank verpflichtet sind, haben uns gezeigt, dafs der Krapp neben gelben oder orangenen Farbstoffen, welche in der Färberei keine irgend bedeutende Rolle spielen, in der That zwei rothe Farbstoffe enthält, welche von verschiedenen Chemikern in mehr oder weniger reinem Zustande dargestellt, mit abweichenden Namen bezeichnet wurden.

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2e sér. T. XXIV, p. 225.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 2e sér. T. XXXIV, 225 u. LXIII, 306.

***) Journ. für pract. Chem. V, 362.

†) Diese Annal. Bd. LXV, S. 174.

††) Ebendaselbst Bd. LXV, S. 351.

Der eine derselben, von Robiquet und Colin zuerst dargestellt und mit dem Namen *Alizarin* bezeichnet, wurde später von Runge, wie es scheint, vollkommen rein erhalten und *Krapproth* genannt, von Persoz und Gaultier de Claubry *) in weniger reinem Zustand unter dem Namen *matière colorante rouge* beschrieben, hierauf von Schunck und Debus als vollkommen reiner Stoff dargestellt und von letzterem mit dem Namen *Lizarinsäure* belegt. Der zweite rothe Krappfarbstoff wurde von Robiquet und Colin zuerst mit dem Namen *Purpurin* unterschieden, obwohl nicht rein dargestellt, von Runge zuerst isolirt und mit *Krapppurpur* bezeichnet, später von Debus als *Oxylizarinsäure* beschrieben und in neuster Zeit von Higgin **) vermengt mit Alizarin dargestellt und mit letzterem Namen bezeichnet. Schunck hat diesen Stoff übersehen; sein Alizarin ist übrigens, wie die Uebereinstimmung seiner analytischen Resultate mit denen von Debus und vergleichende Versuche mit den Präparaten von Schunck, Debus und Robiquet, welche wir angestellt haben, ergeben, frei von Purpurin, indem dieses bei der Behandlung mit concentrirtem kohlensaurem Kali in Lösung überging und hieraus nur in zersetzter Form (vielleicht als Alpha- und Betaharz) wieder erhalten wurde.

Alizarin.

Die Darstellung des Alizarins ist ziemlich schwierig und zeitraubend. Wir versuchten die verschiedenen von Runge, Debus und Schunck angewandten Methoden mit vielfachen Abänderungen und blieben zuletzt bei folgendem Verfahren stehen, welches sich am nächsten dem von Schunck vorgeschlagenen anschliefst.

---

*) Annal. de Chim. et de Phys. 2e sér. T. XLVIII, p. 69.

**) Phil. Mag. Vol. 33, p. 282.

Gewöhnlicher Avignon-Krapp wird mit siedendem Wasser erschöpft und aus der Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure die Farbstoffe, vermengt mit verschiedenen anderen Substanzen, abgeschieden. Der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird noch feucht mit einer concentrirten Lösung von Thonerdehydrat in Salzsäure gekocht, wobei die Farbstoffe sich lösen und dunkelbraun gefärbte Substanzen zurückbleiben. Auf Zusatz von wenig Salzsäure scheiden sich aus der Lösung schön feuerrothe Flocken ab, welche zuweilen krystallinisch sind. Dieselben enthalten neben Alizarin noch Purpurin, und vielleicht braune, harzartige Substanzen, wenn nicht diese letzteren erst während der Operationen zur Scheidung der beiden rothen Farbstoffe entstehen. Man kann den Niederschlag mit Alaunlösung, nach Runge's Methode, auskochen und hierdurch Alizarin von Purpurin trennen; wir verfuhren indessen nach Schunck's Vorgang in folgender Weise: Der Niederschlag wurde in Alkohol oder auch in verdünntem Ammoniak gelöst und mit frisch gefällter Thonerde zusammengebracht, welche sich mit den Farbstoffen verbindet. Kocht man nun diese Thonerdeverbindung mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron, so wird das Purpurin mit tief rother Farbe gelöst, während das Alizarin mit Thonerde verbunden hinterbleibt. Man wiederholt das Auskochen drei- bis viermal, oder überhaupt so oft, als die Natronlösung sich noch stark färbt. Die Alizarin-Thonerde enthält nun Harze beigemengt, welche man durch wiederholtes Auswaschen mit Aether bei gelinder Wärme ausziehen kann und die beim Verdunsten des Aethers als schmierige Masse hinterbleiben. Die hierdurch gereinigte Alizarin-Thonerde wird mit Salzsäure unter Mitwirkung von Wärme zersetzt und das abgeschiedene Alizarin abfiltrirt und ausgewaschen. Das lufttrockne Alizarin wird in kochendem Weingeist gelöst, woraus es sich zum Theil beim Erkalten, zum Theil beim Verdunsten

an der Luft in Krystallen abscheidet und durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden kann.

Das Alizarin besitzt folgende Eigenschaften. Es wird in zwei verschiedenen Formen erhalten, deren Unterschied durch einen Gehalt an Wasser bedingt ist. Das wasserhaltige Alizarin stellt dem Musivgold ähnliche Schüppchen dar, das wasserfreie besitzt eine rothe Farbe, deren Ton je nach der Dicke der Krystalle mehr oder weniger in's Gelbe fällt. Diefs erklärt die Unterschiede in den Angaben von Debus (morgenrothe Nadeln), Runge (bräunlich gelbes Pulver) und Robiquet (von der Farbe des chromsauren Bleioxyds). Beim Erwärmen schmilzt es und sublimirt in orangefarbenen Nadeln, wobei entweder immer, oder nur bei zu rascher Einwirkung des Feuers ein Theil unter Hinterlassung von Kohle zersetzt wird. Von kaltem Wasser wird es schwierig benetzt, beim Kochen damit löst es sich mit tief gelber Farbe auf. Die geringste Spur von Alkali (z. B. Ammoniak oder Kalk) färbt die Lösung roth; daher die für reines Alizarin irrige Angabe von Robiquet, es löse sich mit rosenrother Farbe in Wasser. In Alkohol ist es ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich, die unter denselben Umständen einen rothen Ton annimmt. In Aether ist es gleichfalls mit gelber Farbe löslich; diese Färbung ändert sich auf Zusatz geringer Mengen von Alkali nicht, weil die gefärbte Alkaliverbindung in Aether unlöslich ist. Von Alkalien wird das Alizarin leicht gelöst; die Lösung in Kali- oder Natronhydrat erscheint in durchfallendem Licht bei einiger Concentration tief purpurroth, in reflectirtem Licht rein blau gefärbt; bei grofser Verdünnung nimmt die Lösung eine gleichförmig violette Färbung an. Hierdurch erklärt es sich leicht, wefshalb Robiquet und Runge die Lösung veilchenfarbig, Schunck purpurroth gefärbt nennt. In Ammoniak oder kohlensauren Alkalien löst sich dagegen das Alizarin mit einer der Orseille ähnlichen Farbe auf, die durchaus nicht den blauen Schein auf der Oberfläche besitzt.

Die Ursache der Farbenverschiedenheit der Lösungen von Alizarin in kaustischen oder kohlensauren Alkalien liegt offenbar in der Bildung verschiedener Verbindungen von Alizarin und Kali. Die eine derselben haben wir auf folgende Weise für sich dargestellt. In kaltgesättigter Lösung von kohlensaurem Natron wurde Alizarin unter Mitwirkung von Wärme gelöst. Aus der filtrirten Lösung schied sich beim Erkalten die in concentrirter Sodalösung unlösliche Verbindung von Alizarin mit Natron aus; sie wurde getrocknet, durch Auflösen in absolutem Alkohol von beigemengtem kohlensaurem Natron befreit und aus dieser Lösung durch Zusatz von Aether in purpurnen Flocken gefällt. In Wasser und in Alkohol löste sie sich leicht mit der Farbe der Orseille auf; Zusatz von kaustischem Natron färbte die Lösung blau. Die Verbindungen des Alizarins mit den Alkalien sind in concentrirten Salzlösungen in der Kälte unlöslich. Die ammoniakalische Lösung des Alizarins giebt mit Chlorbarium einen fast rein blauen flockigen Niederschlag; die von dem Niederschlag abfiltrirte Lösung ist farblos. Essigsaures Bleioxyd bewirkt einen purpurrothen Niederschlag. Characteristisch für Alizarin ist die Unlöslichkeit desselben in kalter Alaunlösung. Kocht man Alizarin mit einer concentrirten Lösung von Alaun, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, wie die wässerige Alizarinlösung; beim Erkalten scheidet sich die geringe Menge des gelösten Alizarins aus und die Flüssigkeit wird fast ganz farblos. In Schwefelsäurehydrat löst sich das Alizarin mit rother Farbe auf und wird durch Zusatz von Wasser wieder unverändert abgeschieden. Robiquet, sowie Schunck, haben gezeigt, dafs das Alizarin im Stande ist, auf gebeiztem Zeug alle Farben zu liefern, welche man mit Krapp erhalten kann. Wenn man hieraus geschlossen hat, Alizarin sey der einzige in der Krappfärberei wirksame Stoff, so ist man darin zu weit gegangen; wie später gezeigt werden soll, liefert auch das Purpurin mit gebeiztem Zeug dauerhafte und schöne Farben.

Schunck und Debus haben das Alizarin mit genau übereinstimmenden Resultaten analysirt, von welchen die ältere Analyse von Robiquet nicht bedeutend abweicht. Die Zusammensetzung des Krapproths nach Schiel *) läfst sich dagegen nicht damit in Uebereinstimmung bringen. Wenn man nach den neueren Analysen die procentische Zusammensetzung des Alizarins als festgesetzt betrachten kann, so begegnet man bei der Aufstellung der chemischen Formel der Schwierigkeit, das Aequivalent dieser schwachen Säure durch Darstellung neutraler Verbindungen auszumitteln. Schunck kam durch die Analyse eines Bleisalzes zu der Formel: C_{14} H_5 O_4, während Debus die Zusammensetzung einer anderen Bleiverbindung durch die Formel: C_{30} H_8 O_7, 2 PbO, das Alizarin selbst aber durch: C_{30} H_{10} O_8 darstellt.

Wir glauben nachweisen zu können, dafs die chemische Formel des Alizarins:

$$C_{20}\ H_6\ O_6$$

ist, welche sowohl der procentischen Zusammensetzung des Alizarins und den Verbindungen dieses Stoffes mit hinreichender Schärfe entspricht, als auch durch die Zersetzung des Alizarins eine Bestätigung findet.

Die Zusammensetzung des bei 100—120° getrockneten Alizarins ist nämlich:

	berechnet	gefunden: Schunck			Debus		
C_{20}	68,96	69,09	69,15	69,14	68,95	68,98	68,98
H_6	3,45	3,88	4,04	4,11	3,79	3,80	3,78
O_6	27,59	27,03	26,81	26,75	27,26	27,22	27,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Schunck hat auch das wasserhaltige Alizarin der Analyse unterworfen; es verlor beim Trocknen 18,3 pC. Wasser, was auf obige Formel berechnet, nahezu 4 Aeq. Wasser entspricht (berechnet 17,1 pC.).

*) Diese Annalen Bd. LX, S. 80.

Die Zusammensetzung des wasserhaltigen Alizarins ist hiernach : $C_{20}\ H_8\ O_6 + 4\ HO$.

	berechnet	gefunden		(Schunck)
C_{20}	57,14	56,97	56,94	57,02
H_{10}	4,76	4,19	5,13	5,87
O_{10}	38,10	»	»	»
	100,00.			

Der gefundene Kohlenstoffgehalt stimmt mit dem berechneten genau überein; die Ursache des Unterschiedes im Wasserstoffgehalt liegt darin, dafs zu der ersten Analyse warmes chromsaures Bleioxyd angewandt wurde, bei der letzten aber auch der Mischungsmörser kalt war.

Die Zusammensetzung der durch Fällen der ammoniakalischen Lösung durch Chlorcalcium und Chlorbarium erhaltenen und bei 100° getrockneten Verbindungen entspricht folgenden Formeln :

Kalkverbindung : $2\ (C_{20}\ H_8\ O_8) + 3\ (CaO, HO)$.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden	(Schunck)
Kalk	18,3	18,30	18,58.

Barytverbindung : $2\ (C_{20}\ H_8\ O_8) + 3\ (BaO, HO)$.

In 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
Baryt	38,0	38,03.

Die Bleioxydverbindung von Schunck kommt am nächsten der Formel : $2\ (C_{20}\ H_8\ O_5) + 3\ PbO$.

	berechnet	gefunden	(Schunck)
Kohlenstoff	36,1	37,5	36,9
Wasserstoff	1,5	1,7	1,6
Sauerstoff	12,1	»	»
Bleioxyd	50,3	49,1	49,8
	100,0.		

Die von Debus analysirte Bleiverbindung enthält ein anderes Verhältnifs von Alizarin und Bleioxyd, welches sich durch

die Formel : 3 (C_{20} H_5 O_5) + 4 PbO (bei 120° getrocknet) darstellen läfst :

	berechnet	gefunden	(Debus)
Kohlenstoff	38,2	38,18	38,51
Wasserstoff	1,6	1,97	1,98
Sauerstoff	12,8	»	»
Bleioxyd	47,4	47,62	»
	100,0.		

Die procentische Zusammensetzung des Alizarins ist durch die übereinstimmenden Analysen von Schunck und Debus festgestellt. Wir haben durch die Elementaranalyse nur die Reinheit unseres Alizarins prüfen wollen :

0,0650 Grm. bei 100° getrocknetes Alizarin gaben 0,163 Grm. Kohlensäure, oder 68,4 pC. Kohlenstoff.

Wir haben vergeblich versucht, neutrale Verbindungen des Alizarins mit Baryt darzustellen; der Character des Alizarins als Farbstoff giebt sich durch die verschiedenartigen Verhältnisse, in welchen es sich mit den Basen vereinigt, zu erkennen.

Eine Lösung von Alizarin in verdünntem Alkohol wurde mit überschüssigem Barytwasser versetzt; die sogleich niederfallende Barytverbindung wurde durch Auswaschen mit Wasser bei abgehaltener Luft von überschüssigem Baryt und durch Behandlung mit warmem Weingeist von beigemengtem Alizarin befreit, bis der ablaufende Alkohol auf Zusatz eines Alkali's sich nicht mehr färbte.

Die erste Bereitung des Alizarin-Baryts gab nach dem Trocknen bei 100° auf :

0,1120 Grm. Substanz 0,0750 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 44,0 pC. Baryt.

Diese Zahl entspricht der Formel :

$$C_{20}\ H_6\ O_6 + 2\ (BaO,\ HO),$$

welche verlangt :

		berechnet		gefunden
1 Aeq.	Alizarin	174	„	
2 „	Baryt	153	44,3	44,0
2 „	Wasser	18	„	„
		345.		

Eine andere, auf ähnliche Weise dargestellte Verbindung von Alizarin mit Baryt gab nach dem Trocknen bei 100° :

0,108 Grm. Substanz 0,063 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend der Formel :

$$2\ (C_{20}\ H_6\ O_6) + 3\ (BaO,\ HO).$$

Diese verlangt in 100 Theilen :

		berechnet		gefunden
2 Aeq.	Alizarin	348	„	
3 „	Baryt	229,5	38,0	38,3
3 „	Wasser	27	„	„
		604,5.		

Dieselbe Verbindung verlor, als sie höher erwärmt wurde, an Gewicht; nach dem Trocknen bei 120° gab sie :

0,114 Grm. Substanz 0,069 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel :

$$2\ (C_{20}\ H_6\ O_6) + 3\ BaO.$$

		berechnet		gefunden
2 Aeq.	Alizarin	348	„	
3 „	Baryt	229,5	39,7	39,8
		577,5.		

Wie man sieht, sind bei dem Trocknen bei 120° 3 Aeq. Wasser ausgetreten. Das Verhältnifs von Alizarin und Baryt ist dasselbe, wie in der von Schunck untersuchten Barytverbindung.

Wir versuchten die Darstellung einer neutralen Verbindung durch Auflösen von Alizarin in Ammoniak und Entfernen des überschüssigen Ammoniaks durch gelindes Verdunsten. Die Lösung wurde nun mit Chlorbarium versetzt und der Niederschlag zuerst bei 100°, hierauf bei 120° getrocknet, bei welcher Temperatur er noch Wasser verlor.

Die bei 120° getrocknete Alizarinverbindung gab bei der Analyse :

I. 0,270 Grm. Substanz gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,532 Grm. Kohlensäure und 0,074 Grm. Wasser.

II. 0,424 Grm. gaben 0,823 Grm. Kohlensäure und 0,101 Grm. Wasser.

III. 0,1964 Grm. gaben 0,0685 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Analysen führen zu der Formel :

$$3\ (C_{20}\ H_6\ O_6) + 2\ BaO,$$

wie folgende Zusammenstellung der berechneten und gefundenen Werthe zeigt :

			berechnet		gefunden		
					I.	II.	III.
60	Aeq.	Kohlenstoff	360	53,3	53,8	52,9	„
18	„	Wasserstoff	18	2,7	3,0	2,7	„
18	„	Sauerstoff	144	21,3	„	„	„
2	„	Baryt	153	22,7	„	„	22,9
			675	100,0.			

Ueberblicken wir die verschiedenen Verbindungen des Alizarins, so kann, obwohl keine einzige derselben auf 20 Aeq. Kohlenstoff 1 Aeq. Basis enthält, doch kein Zweifel bestehen, dafs die Formel des Alizarins durch: $C_{20}H_6O_6$ dargestellt werden mufs. Zur leichteren Uebersicht stellen wir die Formeln dieser Verbindungen zusammen :

Alizarin (sublimirt oder getrocknet)	$C_{20}H_6O_6$
Alizarin (mit Krystallwasser) .	$C_{20}H_6O_6 + 4$ aq.
Alizarin-Bleioxyd (Schunck) .	$2\ (C_{20}H_5O_5) + 3\ PbO$
Alizarin-Bleioxyd (Debus) .	$3\ (C_{20}H_5O_5) + 4\ PbO$
Alizarin-Kalk	$2\ (C_{20}H_6O_6) + 3\ CaO + 3$ aq.
Alizarin-Baryt (bei 120° getr.)	$C_{20}H_6O_6 + 2\ BaO$
Alizarin-Baryt (Schunck, Wolff, Strecker) . . .	$2\ (C_{20}H_6O_6) + 3\ BaO + 3$ aq.
Dasselbe bei 120° getrocknet .	$2\ (C_{20}H_6O_6) + 3\ BaO$
Alizarin-Baryt	$3\ (C_{20}H_6O_6) + 2\ BaO.$

Von den Zersetzungsproducten des Alizarins ist nur eine Säure genauer bekannt, welche durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel entsteht und von Schunck unter dem Namen *Alizarinsäure* beschrieben wurde. Laurent und Gerhardt*) haben vor Kurzem darauf hingewiesen, dafs die Alizarinsäure in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung mit der *Phtalsäure* nahe übereinstimme; durch Behandlung von Garancin mit Salpetersäure stellten diese Chemiker eine Säure dar, deren Ammoniaksalz bei der Sublimation einen dem *Phtalimid* in allen Eigenschaften ähnlichen Stoff lieferte. Gerhardt und Laurent sind hiernach der Ansicht, dafs über die Identität der Alizarinsäure und Pthalsäure kein Zweifel bestehen könne.

Wir sind im Stande, einige quantitative Bestimmungen anzuführen, welche die Identität der aus Alizarin dargestellten Säure und der Phtalsäure beweisen. Wir verdanken der Güte des Hrn. Prof. Liebig eine Probe von Alizarinsäure, welche von Hrn. Schunck selbst bereitet worden war. Aufserdem haben wir durch Behandlung von Krapp, sowie von unreinem Alizarin, mit Salpetersäure reichliche Mengen derselben Säure, vermengt mit Oxalsäure, erhalten. In ihren physikalischen Eigenschaften kommt sie mit der aus Naphtalin dargestellten Säure vollkommen überein. Das Silbersalz der Säure gab nach dem Trocknen bei 100° in der Analyse folgende Zahlen :

I. 0,4465 Grm. Salz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,4195 Grm. Kohlensäure und 0,0455 Grm. Wasser.

II. 0,4475 Grm. hinterliefsen bei vorsichtigem Erhitzen 0,2540 Grm. Silber.

III. 0,5445 Grm. gaben 0,3090 Grm. Silber.

IV. 0,1734 Grm. Silbersalz hinterliefsen 0,0983 Grm. Silber.

V. 0,410 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,373 Grm. Kohlensäure und 0,045 Grm. Wasser.

---

*) Compt. rend. par Gerhardt et Laurent 1849, p. 222.

Bei raschem Erhitzen explodirt das Silbersalz, was man dadurch vermeidet, dafs man es gelinde erwärmt und mit einem brennenden Papier anzündet.

Die Bestimmungen geben in 100 Theilen, übereinstimmend mit der Zusammensetzung des phtalsauren Silberoxyds :

	Aeq.	berechnet		gefunden				
				I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	16	96	25,3	25,6	»	»	»	24,8
Wasserstoff	4	4	1,0	1,1	»	»	»	1,2
Sauerstoff	8	64	16,9	»	»	»	»	»
Silber	2	216	56,8	»	56,7	56,8	56,7	»
		380	100,0.					

Schunck's Analysen seiner Alizarinsäure und Pyro-Alizarinsäure (wasserfreie Phtalsäure) können als weitere Beweise für die Identität beider Säuren angeführt werden :

Die Formel der Phtalsäure ist nämlich : $C_{16} H_6 O_8$ und die der wasserfreien Phtalsäure : $C_{16} H_4 O_6$.

	Phtalsäure :				Wasserfreie Phtalsäure	
	berechnet	gefunden im Mittel			berechnet	gefunden
C_{16}	57,8	57,5		C_{16}	64,9	64,0
H_6	3,6	3,9		H_4	2,7	3,1
O_8	38,6	»		O_6	32,4	»
	100,0				100,0.	

Vergleichen wir die Formel des Alizarins mit der Formel ihres Oxydationsproductes, so ergiebt sich, dafs 4 Aeq. Kohlenstoff ausgetreten und 2 Aeq. Sauerstoff eingetreten sind :

Alizarin	$C_{20} H_6 O_6$
Phtalsäure	$C_{16} H_6 O_8$
	$- C_4 + O_2.$

Diese 4 Aeq. Kohlenstoff treten wahrscheinlich in der Form von Oxalsäure aus, welche Säure bei der Behandlung des unreinen Alizarins mit Salpetersäure in ansehnlicher Menge erhalten wird. Die Zersetzung des Alizarins durch Salpetersäure läfst sich daher durch folgende Gleichung darstellen :

$$\underbrace{C_{20}\,H_6\,O_6}_{\text{Alizarin.}} + 2\,HO + O_8 = \underbrace{C_{16}\,H_6\,O_8}_{\text{Phtalsäure.}} + \underbrace{C_4\,H_2\,O_8}_{\text{Oxalsäure.}}$$

Durch die neue Formel des Alizarins tritt ein naher Zusammenhang dieses Farbstoffs, mit einem von Laurent*) bei seiner vortrefflichen Untersuchung der Verwandlungsproducte des Naphtalins erhaltenen Körper, der *Chlornaphtalinsäure* nämlich, zum Vorschein: *die Chlornaphtalinsäure ist gechlortes Alizarin*, wie folgende Zusammenstellung ihrer Formeln zeigt:

Alizarin . . . . $C_{20}\,H_6\,O_6$

Chlornaphtalinsäure $C_{20}\,\left.\begin{matrix}H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\,O_6$.

Dafs diese in den Formeln beider Substanzen hervortretende Beziehung in der Wirklichkeit existirt, läfst die nahe Uebereinstimmung ihrer Eigenschaften und Zersetzungsproducte nicht verkennen. Das Alizarin besitzt einen schwach sauren Character; in der Chlornaphtalinsäure ist derselbe weit stärker ausgesprochen, wie diefs bei den gechlorten Producten gewöhnlich der Fall ist **).

Die Chlornaphtalinsäure von Laurent ist ein gelber, in Wasser fast unlöslicher Körper, welcher von Alkohol und Aether in gröfserer, obwohl nicht sehr bedeutender Menge aufgenommen wird. Er schmilzt bei 200° und läfst sich unverändert sublimiren. In concentrirter Schwefelsäure ist er ohne Zersetzung löslich. Die Verbindungen desselben mit Metalloxyden besitzen lebhafte Farben, die von Gelb bis Hochroth gehen.

Von Kalilauge wird die Chlornaphtalinsäure mit tiefrother Farbe gelöst; eine concentrirte Lösung scheidet beim Erkalten ein karmoisinrothes, in Nadeln krystallisirtes Salz ab, welches nach Laurent die Formel: $C_{20}\,H_5\,Cl\,O_6$, KO besitzt. Das Ammoniaksalz gleicht dem vorhergehenden.

---

*) Revue scientifique T. XIII.

**) Vergl. diese Annalen Bd. LXXIV, S. 149.

Das *Barytsalz* erhält man durch doppelte Zersetzung in goldgelben, seideglänzenden Nadeln, die bei 100° getrocknet die Formel : $C_{20}\ H_4\ Cl\ O_5$, BaO besitzen.

Das *Kalksalz* wird, wie die übrigen Salze, durch doppelte Zersetzung erhalten; es stellt orangegelbe Nadeln dar; ebenso ist das *Strontiansalz* gefärbt. Quecksilberchlorid giebt einen rothbraunen, *Alaunlösung* einen orangefarbenen, *Bleilösung* einen röthlich-gelben, *Silberlösung* einen blutrothen Niederschlag, der in der Wärme karminroth und krystallinisch wird. *Kobalt-* und *Kupferoxydsalze* geben karminrothe Niederschläge.

Die Chlornaphtalinsäure färbt weder mit Thonerde gebeiztes Zeug, noch für Türkischroth geöltes und gebeiztes Garn. Es liefs sich diefs erwarten, da der saure Character dieser Verbindung schon zu stark ausgesprochen ist.

Ist einerseits die Aehnlichkeit der Eigenschaften der Chlornaphtalinsäure mit denen des Alizarins so grofs, wie sie nur bei den nächststehenden Substitutionsproducten sich findet, so zeigt andererseits die entsprechende Zersetzung beider Substanzen durch Salpetersäure weitere Uebereinstimmung. Die Chlornaphtalinsäure zerfällt nämlich, wie das Alizarin, nach Laurent bei der Behandlung mit Salpetersäure in Oxalsäure und Phtalsäure.

$$\underbrace{C_{20}H_5\ Cl\ O_6}_{\text{Chlornaphtalins.}} + 4\ HO + O_8 = \underbrace{C_{16}H_6\ O_8}_{\text{Phtalsäure.}} + \underbrace{C_4H_2\ O_8}_{\text{Oxalsäure.}} + H\ Cl.$$

Der einzige Unterschied liegt darin, dafs gleichzeitig Chlor ausgeschieden und durch Wasserstoff ersetzt wird. Es wäre übrigens vielleicht möglich, dafs statt Phtalsäure eine gechlorte Phtalsäure aufträte, in welchem Falle die Zersetzung der des Alizarins noch entsprechender wäre :

$$C_{20}H_5\ Cl\ O_6 + 2\ HO + O_8 = C_{16}\ H_5\ Cl\ O_8 + C_4\ H_2\ O_8.$$

Aufser dieser Chlornaphtalinsäure hat Laurent noch eine fünffach gechlorte Naphtalinsäure dargestellt: $C_{20}\begin{matrix}H\\Cl_5\end{matrix}\Big\}O_6$, welche

gleichfalls rothe oder karminrothe Salze bildet, die in Wasser unlöslich sind. Wir haben bei *einer* Bereitung der Naphtalinsäure eine Säure erhalten, welche mit Barytlösung nicht das gewöhnliche goldgelbe Barytsalz, sondern eine prächtig purpurrothe Verbindung lieferte. Wir hatten zu wenig Substanz, um sie analysiren zu können; vermuthlich war es eine zweifach oder dreifach gechlorte Naphtalinsäure. Gleichzeitig mit dieser Säure erhielten wir noch eine gechlorte Phtalsäure, welche bis jetzt noch nicht beschrieben wurde. Das Kalisalz derselben stellten wir durch Sättigen der kochenden Alkohollösung der Säure mit Kalilauge dar; es schied sich sehr bald in silberglänzenden Blättchen aus, welche nach dem Trocknen bei 140° bei der Analyse ergaben :

0,4045 Grm. Kalisalz 0,2175 Grm. schwefelsaures Kali, 0,3495 Grm. Kalisalz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3890 Grm. Kohlensäure und 0,0215 Grm. Wasser.

Diese Bestimmungen stimmen mit der Zusammensetzung des bichlorphtalsauren Kali's überein :

	berechnet	gefunden
C_{16}	30,8	30,4
H_2	0,6	0,7
Cl_2	22,8	»
O_8	20,6	»
K_2	25,1	24,3
	100,0.	

Es warf sich nun die Frage auf, ob es möglich sey, aus der Chlornaphtalinsäure das eine Aeq. Chlor zu verdrängen und durch Wasserstoff zu ersetzen.

Man kennt vorzüglich zwei Methoden, um aus einer gechlorten Verbindung die normale darzustellen.

Melsens*) verwandelte die Chloressigsäure wieder zurück

*) Annales de Chim. et de Phys. [3] T. X, p. 233.

in Essigsäure, indem er sie der Einwirkung von Kaliumamalgam (1 Kalium und 150 Quecksilber) aussetzte. Das Kalium löst sich ohne Gasentwickelung auf, so lange noch Chlor in der organischen Verbindung enthalten ist, dessen Stelle durch Wasserstoff eingenommen wird. Kolbe*) wandte mit grofsem Erfolg hierzu den elektrischen Strom an, welcher durch zwei amalgamirte Zinkplatten in die neutrale Flüssigkeit geleitet wurde.

Wir haben nach beiden Methoden aus der Chlornaphtalinsäure. Alizarin darzustellen versucht, ohne jedoch das gewünschte Resultat zu erreichen. Bringt man Kaliumamalgam mit Chlornaphtalinsäure und Wasser zusammen, so löst das freiwerdende Kali bald die Chlornaphtalinsäure mit dunkelrother Farbe auf, welche indessen niemals in reflectirtem Licht die blaue Farbe der Alizarinlösung zeigt. Die Flüssigkeit enthielt nach einiger Zeit Chlorkalium, die Intensität ihrer Färbung hatte sich vermindert. Durch Zusatz von Säure wurde ein gelber Niederschlag erhalten, welcher sich als unveränderte Chlornaphtalinsäure auswies, indem er mit Baryt noch die schön goldgelben Nadeln lieferte. Ein Theil der Chlornaphtalinsäure hatte eine Zersetzung erlitten, die indessen sich nicht auf Substitution des Chloratoms durch Wasserstoff beschränkte, sondern sogleich weiter gegangen war.

Die Unlöslichkeit der Chlornaphtalinsäure in schwach mit Säure angesäuertem Wasser, verhinderte die Zersetzung derselben in einer solchen Flüssigkeit durch den galvanischen Strom. In einer alkalischen Lösung der Einwirkung der elektrischen Kette ausgesetzt erlitt die Chlornaphtalinsäure bald eine Veränderung, welche sich durch verminderte und braunere Färbung der Lösung, sowie durch Chlorgehalt der Flüssigkeit zu erkennen gab. Auch hier konnte in keinem Zeitpunct Alizarin nachgewiesen werden.

*) Diese Annalen Bd. LIV, S. 174.

Wenn diese Versuche gleich zu keinem Resultate führten, so zweifeln wir doch nicht daran, dafs fortgesetzte Bemühungen und neue Wege eine Reaction herbeiführen werden, welche die Wissenschaft als eine durch unsere Mittel erreichbare bezeichnen mufs.

Die Chlornaphtalinsäure wurde von Laurent durch Behandlung der Verbindung : $C_{20}\ H_7\ Cl_5$ (chlorure de chlonaphtase) mit Salpetersäure dargestellt. Man leitet über Naphtalin so lange Chlorgas, bis die anfangs geschmolzene Masse eine salbenartige Consistenz angenommen hat, worauf man durch Behandlung mit Aether das Naphtalinchlorür auflöst und durch Verdunsten des Aethers letzteres als ölartige Flüssigkeit gewinnt, in welche man mehrere Tage lang Chlor einleitet, wobei zuletzt durch Anwendung von Wärme die zähe gewordene Masse flüssiger gemacht wird. Nach beendigter Einwirkung löst man in kochendem Aether auf, welcher beim Erkalten das gechlorte Naphtalinchlorid abscheidet. Dieses kocht man so lange mit Salpetersäure, bis es beim Erkalten nicht mehr fest wird, sondern eine zähe Consistenz behält. Durch Zusatz von wenig Aether scheidet man ein gelbes Pulver ab, welches von Laurent den Namen Oxide de chloroxénaphtose erhielt. Dieser Körper geht bei der Behandlung mit alkoholischer Kalilösung unmittelbar in Chlornaphtalinsäure über. Die Reactionen lassen sich durch folgende Gleichungen darstellen :

$$\underbrace{C_{20}\ H_8}_{\text{Naphtalin.}} + Cl_6 = \underbrace{C_{20}\ H_7\ Cl_5}_{\text{Gechlortes Naphtalinchlorid.}} + H\ Cl$$

$$\underbrace{C_{20}\ H_7\ Cl_5}_{\text{Gechlortes Naphtalinchlorid.}} + O_4 = \underbrace{C_{20}\ H_4\ Cl_2\ O_4}_{\text{Oxide de chloroxénaphtose.}} + 3\ H\ Cl$$

$$\underbrace{C_{20}\ H_4\ Cl_2\ O_4}_{\text{Oxide de chloroxénaphtose.}} + 2\ KO = \underbrace{C_{20}\ H_4\ Cl\ K\ O_6}_{\text{Chlornaphtalins. Kali.}} + K\ Cl$$

Es ist nun einleuchtend, dafs wenn man diese verschiedene Reactionen mit dem Naphtalinchlorid (C_{20} H_8 Cl_4) vornehmen würde, das Endproduct gleichfalls 1 Aeq. Chlor weniger und 1 Aeq. Wasserstoff mehr enthalten, oder dafs man hierdurch C_{20} H_6 O_6 (Alizarin) statt C_{20} H_5 Cl O_6 erhalten müfste. Bei der Behandlung des gechlorten Naphtalinchlorids mit Salpetersäure zerfällt schon ein grofser Theil in weitere Zersetzungsproducte, nämlich in Phtalsäure und Oxalsäure; die gechlorten Producte widerstehen aber noch viel besser dem oxydirenden Einflusse der Salpetersäure, als die normalen, und daher mag es rühren, dafs das Naphtalinchlorid mit Salpetersäure statt C_{20} H_6 O_6 nur die Zersetzungsproducte dieser Verbindung, nämlich Phtalsäure und Oxalsäure liefert. Man weifs aus Schunck's Versuchen, dafs das Alizarin mit Leichtigkeit beim Kochen mit Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure (?) zerfällt.

Wir sind gegenwärtig aufser Stande, diesen Gegenstand weiter verfolgen zu können, glauben aber im Vorhergehenden den Weg hinreichend bezeichnet zu haben, auf welchem man hoffen darf, aus Naphtalin Alizarin zu erhalten. Es handelt sich um die Unterbrechung der Reaction an einem bestimmten Puncte und diefs möchte durch ein schwächeres Oxydationsmittel als die Salpetersäure, welche letztere sogleich eine weiter gehende Zersetzung bewirkt, sich erreichen lassen.

Das theoretische und practische Interesse, welches die von uns angeregte Frage darbietet, läfst uns hoffen, dafs die Chemiker derselben einige Aufmerksamkeit schenken werden. Bedenkt man, dafs das Alizarin nach Robiquet's und Schunck's Versuchen nicht nur dieselben Farben wie Krapp erzeugt, sondern selbst vor dem Rohmaterial Vortheile darbietet; berücksichtigt man die sehr geringe Menge von Alizarin, deren man zum Färben bedarf; den geringen Werth des Naphtalins, welches bei der Leuchtgasbereitung jetzt in grofser Menge gewonnen wird: so wird man einsehen, dafs, wenn selbst eine sehr

umständliche und weitläufige Behandlungsweise zur Umwandlung von Naphtalin in Alizarin erforderlich seyn sollte, die technische Anwendung doch Vortheile darbieten könnte.

Purpurin.

Das Purpurin wird mit dem Alizarin vermengt, durch Fällen des wässerigen Krappauszugs mit Schwefelsäure erhalten. Wir haben erwähnt, dafs durch Auskochen der aus diesem Niederschlag dargestellten Thonerdeverbindung mit concentrirtem kohlensaurem Natron, die Alizarinverbindung unzersetzt zurückblieb, während Purpurin in Lösung übergieng. Es ist übrigens schwierig, letzteres aus dieser Lösung in reinem Zustande zu gewinnen und wir haben zur Darstellung des Purpurins einen anderen Weg eingeschlagen. Elsässer und Avignon-Krapp wurde mit Hefe und Wasser angerührt, bei abgehaltener Luft an einem warmen Orte stehen gelassen. Es trat bald eine Gährung ein, die sich durch eine lebhafte Gasentwickelung zu erkennen gab. Nach Beendigung der Gährung besafs die Flüssigkeit eine stark saure Reaction; sie gab bei der Destillation eine beträchtliche Menge von Alkohol und eine geringe Quantität einer flüchtigen Säure. Der gegohrne Krapp wurde auf einem Tuch gesammelt und mit Wasser ausgewaschen. Bei der Behandlung desselben mit kochendem Wasser löste sich nur wenig auf; beim Kochen mit concentrirter Alaunlösung nahm dagegen diese eine schön hochrothe Farbe an, die in reflectirtem Licht orangegelb erschien. Aus der Alaunlösung schieden sich beim Erkalten dunkelrothe Flocken ab, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit liefs, auf Zusatz von Schwefelsäure, noch mehr gelbrothe Flocken fallen. Die beim Erkalten der Alaunlösung abgeschiedene Substanz löste sich in kochender Alaunlösung leicht auf. Sie sowohl, als der durch Schwefelsäure erhaltene Niederschlag, bestanden aus Purpurin, dem keine Spur von Alizarin beigemengt war, vereinigt mit einer geringen Menge von Thonerde.

Durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure wurde die Thonerde entfernt und der Rückstand durch Krystallisationen aus Alkohol und aus Aether gereinigt.

Das Purpurin zeigt je nach den Verhältnissen, unter welchen es krystallisirte, ein verschiedenes Aussehen. Aus den Lösungen in starkem Alkohol krystallisirt es in rothen Nadeln, aus schwachem Weingeist dagegen in feinen, weichen, orangefarbigen Nadeln, welche nach dem Trocknen eine verfilzte Masse darstellen. Diese orangefarbenen Krystalle enthalten Krystallwasser, welches sie bei 100° verlieren, wobei sie eine rothe Farbe annehmen. Eine Probe reines Purpurin, welche indessen nicht frei von beigemengten rothen Nadeln (wasserfreiem Purpurin) war, verlor bei 120° 4,86 pC. Wasser *).

Runge beschreibt seinen Krapppurpur als orangefarbene krystallisirte Körner, Debus die Oxylizarinsäure als zwei bis drei Linien lange, rothe Nadeln.

Das Purpurin ist im Wasser leichter als Alizarin und mit röthlicher Farbe löslich; von siedender Alaunlösung wird es ziemlich leicht mit hellrother Farbe aufgenommen und beim Erkalten bleibt ein grofser Theil gelöst. Es schmilzt beim Erhitzen und sublimirt, meistens unter Hinterlassung von Kohle. Auch die Lösung in Alkohol ist weit mehr roth gefärbt, als die des Alizarins. In Aether, sowie in concentrirter Schwefelsäure löst sich das Purpurin auf. Durch die Farbe seiner Lösung in Kalilauge läfst sich das Purpurin **) leicht von Alizarin unterscheiden; dieselbe ist nämlich Kirschroth oder Hochroth, ohne den blauen, für das Alizarin characteristischen Schein. Mit Kalk-

---

*) 0,257 Grm. verloren 0,0125 Grm. Wasser.

**) Die Angabe Schiel's, dafs der sublimirte Krapppurpur (Purpurin) sich mit blauer Farbe in Kalilauge löse, können wir nicht bestätigen; wiederholt sublimirtes Purpurin wurde von Kalilauge mit rein hochrother Farbe aufgenommen.

und Barytsalzen giebt das in Ammoniak gelöste Purpurin purpurrothe Niederschläge, die von denen des Alizarins leicht zu unterscheiden sind. Der Bleiniederschlag ist gleichfalls purpurn gefärbt. Auch das Purpurin ist in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron in der Kälte unlöslich; beim Kochen damit löst es sich auf, scheidet sich aber beim Erkalten vollständig ab. Auch in anderen Salzlösungen ist die Verbindung von Purpurin mit Alkali unlöslich.

Runge hat schon gezeigt, dafs das Purpurin mit Thonerde gebeiztes Zeug purpurroth bis hochroth färbe; mit Zinnbeize rosa, mit Bleibeize ponceau, mit Eisenbeize violett. Vergleichende Versuche über die von Alizarin und von Purpurin erzeugten Farben gaben folgende Resultate:

Mit Alaun gebeiztes Zeug wurde mit überschüssigem Alizarin einerseits, andererseits mit Purpurin zusammengebracht und auf die gewöhnliche Weise durch allmähliges Erhitzen, welches zuletzt bis zum Kochen gesteigert wurde, ausgefärbt. Beide Proben nahmen eine dunkel braunrothe Farbe an, am hellsten die mit Purpurin gefärbte. Beim Aviviren mit Seife blieb das mit Alizarin gefärbte Zeug viel dunkler, als das mit Purpurin gefärbte; letzteres nahm eine schön hochrothe Färbung an, während ersteres noch immer eine Beimischung eines braunen Tons besafs.

Aehnliche Unterschiede zeigten sich beim Färben von Garn, welches behufs der Türkischrothfärbung geölt und gebeizt war. Das bei Ueberschufs an beiden Farbstoffen gefärbte Garn war braunroth gefärbt und verlor beim Auskochen mit Seife und etwas kohlensaurem Kali den braunen Ton. Die rothe Farbe des mit Alizarin gefärbten Garns besafs einen bläulichen Ton, während das Purpurin das ächte Türkischroth mit viel Feuer lieferte.

Bei anderen Proben, in welchen kein Ueberschufs von Purpurin angewendet worden war, wurde sowohl das mit Alaun

gebeizte Zeug, als für türkischroth gebeiztes Garn sogleich schön hochroth gefärbt, so dafs die mit Seife avivirten Hälften der Proben, sich von den nicht avivirten nicht merklich unterschieden.

Es ist hiernach nicht zu bezweifeln, dafs das Purpurin sowohl bei der gewöhnlichen Färberei, als auch namentlich bei der Türkischroth-Färberei eine bedeutende Rolle spielt und in letzterem Falle wenigstens dem Alizarin vorzuziehen ist.

Debus hat mehrere genau übereinstimmende Analysen des Purpurins geliefert und aus ihnen, sowie aus der Analyse der Bleiverbindung die Formel : C_{18} H_6 O_6 abgeleitet. Dafs die Verbindungen derartiger Körper von schwach saurer Natur für die Bestimmung des Aequivalentes nicht immer mafsgebend seyn können, hat sich bei dem Alizarin gezeigt. Auch bei dem Purpurin scheint die Bleiverbindung einen Ueberschufs an Basis zu enthalten, und gestützt auf die sorgfältigen Analysen von Debus und unsere Beobachtungen über die Zersetzung des Purpurins mit Salpetersäure, sowie den Gehalt des krystallisirten Purpurins an Wasser, glauben wir die Formel des *Purpurins* zu :

$$C_{18}\ H_6\ O_6$$

annehmen zu müssen, welche mit den Analysen sich in folgender Weise vergleicht :

		berechnet *)		gefunden		(Debus)
18 Aeq.	Kohlenstoff	108	66,67	66,23	66,38	66,59
6 »	Wasserstoff	6	3,70	3,73	3,87	3,87
6 »	Sauerstoff	48	29,63	»	»	»
		162	100,00.			

Das wasserhaltige Purpurin hat hiernach die Formel : C_{18} H_6 O_6 + HO, wonach dasselbe in 100 Theilen 5,2 pC. Wasser enthält. (Gefunden 4,86 pC.) Die von Debus analysirte

*) Diese Formel giebt dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die von Debus vorgeschlagene.

Bleiverbindung scheint ein Gemenge von neutralem und basischem Bleisalz gewesen zu seyn; ihre Zusammensetzung stimmt übrigens genau mit der Formel : 5 (C_{14} H_5 O_5) + 6 PbO überein, welche in 100 Theilen berechnet, giebt :

	berechnet	gefunden	
Kohlenstoff	37,7	37,9	38,0
Wasserstoff	1,7	1,7	1,9
Bleioxyd	46,6	46,6	»

Einen gewissen Zusammenhang zwischen zwei einander so ähnlichen und in derselben Pflanze vorkommenden Stoffen, wie Alizarin und Purpurin, vorauszusetzen, dieser Gedanke liegt dem menschlichen Geiste sehr nahe. Debus interpretirte die von ihm gefundene Zusammensetzung des Alizarins und Purpurins in der Weise, dafs er in letzterem 1 Aeq. Sauerstoff mehr als in ersterem annahm. Der Versuch, durch Einwirkung von Sauerstoff Alizarin in Purpurin überzuführen, hatte nicht den gewünschten Erfolg. Unseren Formeln zufolge, enthält das Purpurin zwei Aequivalente Kohlenstoff weniger als das Alizarin. Die elementare Differenz von 2 Aeq. Kohlenstoff ist bei nahe verwandten Substanzen bis jetzt selten beobachtet worden, während bei den zu derselben Klasse gehörigen Stoffen, deren Formeln um C_2 H_2 von einander abweichen, zuerst durch Kopp gewisse Beziehungen festgestellt wurden, die später in anderer Richtung von Gerhardt *) verfolgt, diesen zur Aufstellung der *homologen* Reihen führten. Der Unterschied in den Formeln von Alizarin und Purpurin ist derselbe, wie der zwischen Oelsäure und Margarinsäure, oder zwischen Acrylsäure und Essigsäure. Man weifs, dafs durch verschiedene Reactionen die Acrylsäure in Essigsäure übergeführt werden kann, und es wäre daher die Verwandlung von Alizarin in Purpurin nicht auffallend. Wenn man in Wasser zertheiltes Alizarin mit Chlorgas

*) In dessen Précis de Chimie organique. Paris 1844.

behandelt, so bemerkt man im Aeufseren keine wesentliche Veränderung; auf Zusatz von Kali erhält man dagegen, nach Entfernung des überschüssigen Chlors, keine blau gefärbte Lösung, sondern eine hochrothe, ähnlich der des Purpurins und mit Baryt entsteht ein purpurrother Niederschlag. Diesen flüchtigen Versuchen zufolge scheint die Ueberführung von Alizarin in Purpurin durch Oxydationsmittel ausführbar; sie würde nach folgender Gleichung stattfinden :

$$\underbrace{C_{20}\,H_8\,O_8}_{\text{Alizarin.}} + O_4 = \underbrace{C_{18}\,H_8\,O_8}_{\text{Purpurin.}} + 2\,CO_2$$

Es ist bemerkenswerth, dafs der gegohrene Krapp uns nur Purpurin lieferte und es läfst sich daher auch in diesem Falle eine Verwandlung von Alizarin in Purpurin unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff annehmen.

Ein inniger Zusammenhang des Purpurins mit Alizarin giebt sich noch dadurch zu erkennen, dafs auch ersterer Körper bei dem Kochen mit Salpetersäure *Phtalsäure* und *Oxalsäure* liefert. Purpurin wird von Salpetersäure schwieriger als Alizarin angegriffen; verdampft man nach vollständiger Auflösung die überschüssige Salpetersäure, so krystallisiren beim Erkalten schwach gelblich gefärbte Blättchen, die man durch Abwaschen mit kaltem Wasser von Salpetersäure frei erhält. Diese Krystalle zeigten genau das Verhalten der Phtalsäure. Sie sublimirten bei gelindem Erhitzen in langen Nadeln (wasserfreie Phtalsäure) unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasser. Die Lösung derselben in Ammoniak hinterliefs beim Verdunsten ein saures Ammoniaksalz, in Blättern krystallisirt, woraus beim Erhitzen in einer Röhre auf 130° glänzende feine Blättchen sublimirten, welche von Phtalimid nicht zu unterscheiden waren. Die gleichzeitig mit Phtalsäure aus Naphtalin vorgenommenen Gegenproben drängten uns die Ueberzeugung auf, dafs die aus Purpurin dargestellte Säure in der That Phtalsäure sey. Um jedoch jedem Irrthum möglichst vorzubeugen, haben wir eine quantitative

Bestimmung für nothwendig gehalten. Die aus Purpurin durch Behandlung mit Salpetersäure erhaltene, gelblich gefärbte Säure, welche von Oxalsäure durch Auswaschen mit kaltem Wasser befreit worden war, wurde in kochendem Wasser gelöst, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak das Silbersalz gefällt. Die ersten niederfallenden Flocken waren röthlich gefärbt; sie wurden abfiltrirt und durch Zusatz von mehr Ammoniak ein weiterer Niederschlag erhalten. Auch dieses Silbersalz war schwach gelblich gefärbt. Es gab nach dem Trocknen bei 100° :

0,3560 Grm. Silbersalz 0,2010 Grm. Silber, oder 56,5 pC.

0,2794 Grm. Silbersalz, von einer zweiten Bereitung, gaben 0,1580 Grm. Silber oder 56,6 pC. Silber.

Das phtalsaure Silberoxyd enthält 56,8 pC. Silber.

Die Bildung der Oxalsäure bei der Oxydation des Purpurins haben wir durch die characteristischen Reactionen dieser Säure hinlänglich constatirt.

Diese Zersetzung des Purpurins läfst sich durch die Gleichung:

$$\underbrace{C_{16}\,H_6\,O_6}_{\text{Purpurin.}} + HO + O_5 = \underbrace{C_{16}\,H_6\,O_8}_{\text{Phtalsäure.}} + \underbrace{C_2\,HO_4}_{\text{Oxalsäure.}}$$

darstellen.

Es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dafs der Krapp beim Aufbewahren im Fafs eine Gährung erleidet, und in Folge davon zum Färben weit geeigneter wird. Man hat die Ursache dieser Verbesserung des Krapps zum Theil in einer Bildung von Alizarin aus anderen Stoffen des Krapps, zum Theil auch in einer Zerstörung nachtheilig wirkender Substanzen gesucht. Es scheint uns nicht unwahrscheinlich, dafs die Entstehung von Purpurin aus Alizarin hierbei eine bedeutende Rolle spielt. Nach den Angaben der Fabrikanten soll der Krapp nach Verlauf von drei Jahren das Maximum seiner Güte erreicht haben, und von da wieder allmählig abnehmen. Es ist einleuchtend, dafs wenn die Umwandlung von Alizarin in Purpurin in der That wesentlich

zur Verbesserung des Krapps beiträgt, man dieses in weit kürzerer Zeit erreichen könnte. Es wäre hierzu nur nöthig, Krapp mit Wasser unter Zusatz von wenig Hefe anzurühren und diese Mischung im Sommer einige Tage stehen zu lassen. Nach Beendigung der Gährung müfste der Krapp abgewaschen und getrocknet werden.

Als Resultate der vorstehenden Untersuchung glauben wir hervorheben zu müssen :

1) der Krapp enthält zwei rothe Farbstoffe, *Alizarin* und *Purpurin;*

2) die Formel des *Alizarins* ist : C_{20} H_6 O_6, die des *Purpurins :* C_{18} H_6 O_6;

3) *Alizarin* geht bei der Gährung des Krapps in *Purpurin* über;

4) Alizarin und Purpurin liefern, durch Oxydation mit Salpetersäure, *Phtalsäure;*

5) *Alizarin* und *Purpurin* färben mit Thonerde gebeiztes Zeug schön roth; das Purpurin färbt mehr hochroth, die Alizarinfärbung besitzt einen bläulichen Ton.

6) Die *Chlornaphtalinsäure* ist *gechlortes Alizarin.*

Ueber die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen, dem Glycocoll homologen Körper;

von *Adolph Strecker.*

Die Untersuchungen von Engelhardt *) und von Städeler **) über die Verwandlungen der Milchsäure haben er-

*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 241.

**) Ebendaselbst Bd. LXIX, S. 333.

geben, dafs Aldehyd — oder daraus abstammende Verbindungen — eines der gewöhnlichsten Producte dieser Säure ist. Schon früher hatte Liebig *) die Beobachtung gemacht, dafs die Milchsäure bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure, oder auch mit Bleihyperoxyd, reichliche Mengen von Aldehyd liefert, wobei gleichzeitig Kohlensäure auftritt. Es schien hiernach nicht unwahrscheinlich, dafs die Milchsäure eine gepaarte Verbindung von Aldehyd mit Ameisensäure sey, ähnlich wie die Mandelsäure als eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure mit dem Aldehyd der Benzoësäure betrachtet werden kann:

$$\underbrace{C_2\ H_2\ O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + \underbrace{C_4\ H_4\ O_2}_{\text{Aldehyd.}} = \underbrace{C_6\ H_6\ O_6}_{\text{Milchsäure.}}$$

$$\underbrace{C_2\ H_2\ O_4}_{\text{Ameisensäure.}} + \underbrace{C_{14}\ H_6\ O_2}_{\text{Bittermandelöl.}} = \underbrace{C_{16}\ H_8\ O_6}_{\text{Mandelsäure.}}$$

Bekanntlich zerfällt die Mandelsäure bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln in ähnlicher Weise in Kohlensäure, Wasser und Bittermandelöl.

Die Mandelsäure entsteht durch Vereinigung von Bittermandelöl mit Ameisensäure in statu nascenti, indem man letztere Säure durch Einwirkung von Salzsäure auf Blausäure bei Gegenwart von Bittermandelöl erzeugt. Es schien hiernach die Möglichkeit vorhanden, bei Ersetzung des Bittermandelöls durch Aldehyd, in Folge derselben Reaction, Milchsäure zu erhalten. Der Versuch hat in der That der Voraussetzung entsprochen: *ich habe auf diesem Wege künstlich Milchsäure dargestellt*, aber nicht auf die erwartete einfache Weise, sondern auf einem Umwege, welcher mich indessen zur Entdeckung eines in verschiedener Beziehung nicht uninteressanten Körpers führte.

Verhalten von Blausäure gegen Aldehyd-Ammoniak.

Bringt man Aldehyd-Ammoniak mit wässeriger Blausäure zusammen und läfst die Mischung einige Zeit in verschlossenen

*) Jahresbericht von Liebig und Kopp für 1849, S. 312.

Gefäfsen stehen, so tritt die Zersetzung, welche die Blausäure für sich erleidet, weit rascher ein, so dafs gewöhnlich schon nach 12 Stunden die Blausäure unter Abscheidung eines braunen Pulvers (Paracyan) zerstört ist. Dampft man dagegen die wässerige Auflösung von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure auf dem Wasserbade sogleich ab, so bleibt ein etwas braun gefärbter dicker Syrup, der nach einigen Stunden zu einer Masse feiner Nadeln erstarrt, die durch Pressen zwischen Papier von Farbstoff befreit und durch Auflösen in siedendem Aether beim Erkalten als farblose, stark glänzende feine Nadeln erhalten werden. Dieser Körper ist sowohl in Wasser, als in Alkohol und in Aether löslich. Seine wässerige Lösung giebt mit Silbersalzen keinen Niederschlag; durch Behandlung desselben mit Alkalien zerfällt er in verschiedene Producte, unter welchen Blausäure, Aldehyd und Ammoniak sich durch ihre Reactionen leicht nachweisen lassen. Dieser Körper besitzt basische Eigenschaften, oder geht wenigstens bei der Behandlung mit Säuren in eine Basis über, welche mit Platinchlorid eine leicht lösliche Doppelverbindung liefert. Ich habe ihn bis jetzt nicht genauer untersucht, hoffe aber, in der Kürze Näheres darüber mittheilen zu können.

Eine ganz andere Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von Aldehyd-Ammoniak und Blausäure bei Gegenwart von Säuren.

Alanin.

Vermischt man die wässerige Lösung von Aldehyd-Ammoniak mit Blausäure, in dem Verhältnifs von 2 Gew.-Thln. Aldehyd-Ammoniak auf 1 Gew.-Thl. wasserfreier Blausäure, und setzt hierzu wässerige Salzsäure im Ueberschusse, so geht bei dem Erhitzen in einer Retorte mit Vorlage keine Spur von Aldehyd über. Das Destillat enthält neben Salzsäure eine geringe Menge von Blausäure, und im Falle die Salzsäure sehr

concentrirt war, etwas Ameisensäure. Nach dem Abdampfen der in der Retorte auf die Hälfte ihres Volums eingeengten Flüssigkeit, was am besten im Wasserbad geschieht, krystallisirt viel Salmiak aus und es bleibt eine stark saure, dicke Mutterlauge, welche die salzsaure Verbindung eines neuen Körpers enthält, den ich *Alanin* nennen will.

Um das salzsaure Alanin von der grofsen Masse beigemengten Salmiaks zu trennen, verfährt man am einfachsten auf die Weise, dafs man die durch längeres Erhitzen im Wasserbad von überschüssiger Salzsäure soviel wie möglich befreite Masse mit etwas Wasser vermischt und von dem ungelösten Salmiak abfiltrirt, welchen letzteren man mit wenig kaltem Wasser abwäscht. Das Filtrat wird von Salzsäure und Salmiak durch Kochen mit Bleioxydhydrat befreit. Man setzt von Zeit zu Zeit der kochenden Flüssigkeit in Wasser vertheiltes Bleioxydhydrat zu, so lange, bis auf einen neuen Zusatz sich kein Ammoniak mehr durch den Geruch bemerklich macht. Die Flüssigkeit enthält jetzt viel Bleioxyd in Lösung; sie wird von dem niedergefallenen basischen Chlorblei kochend abfiltrirt, dieses mit kochendem Wasser ausgewaschen und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das gelöste Blei vollständig gefällt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit liefert beim Eingengen und Erkalten Krystalle von Alanin. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von etwas Alkohol noch mehr Alanin nieder. Die gesammelten Krystalle werden mit Alkohol abgewaschen und so leicht frei von jeder Spur von Salzsäure erhalten. Die letzten Mutterlaugen enthalten ein wenig salzsaures Alanin und zuweilen etwas Salmiak.

Man kann ziemlich viel Bleioxydhydrat bei der vorhergehenden Darstellung sparen, wenn man das zuerst erhaltene Gemenge von salzsaurem Alanin und Salmiak mit Alkohol und etwas Aether vermischt, worin der Salmiak sehr wenig löslich ist, während das salzsaure Alanin mit Leichtigkeit davon auf-

genommen wird. Nach dem Verdampfen des Alkohols und Aethers wird die Lösung durch Bleioxydhydrat von Salzsäure und einer geringen Menge von Ammoniak befreit.

Das Alanin krystallisirt beim Erkalten seiner warmgesättigten Lösung in farblosen, büschelförmig vereinigten Prismen, welche gewöhnlich nadelförmig, zuweilen auch von beträchtlicher Gröfse erhalten werden und sich in diesem Falle als schiefe Säulen mit rhombischer Basis erkennen lassen. Eine Krystallmessung war nicht ausführbar, weil die Flächen der von mir dargestellten Krystalle sehr uneben und rauh waren. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung des Alanins bildet es auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, unter welcher sich feine federförmige Krystalle bilden. Die gröfseren Krystalle des Alanins sind perlmutterglänzend, hart und knirschen zwischen den Zähnen. Sie lösen sich in 4,6 Theilen Wasser von 17°, leichter in heifsem, aber nur sehr wenig in kaltem Alkohol (in etwa 500 Thln. Weingeist von 80 pC.) und gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung besitzt einen stark süfsen Geschmack; sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben und giebt mit keinem der gewöhnlichen Reagentien einen Niederschlag. Beim Erhitzen des Alanins über 200° sublimirt es und fällt in feinen, schneeartigen Krystallen nicht weit von der erhitzten Stelle nieder. Bei sehr rascher Erhitzung schmilzt es und erleidet zum Theil Zersetzung; auf dem Platinblech rasch erhitzt verbrennt es mit violetter Flamme.

Die Zusammensetzung des Alanins wurde durch folgende Analysen ermittelt:

I. 0,2942 Grm. bei 100° getrocknetes Alanin gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,4380 Grm. Kohlensäure und 0,2070 Grm. Wasser.

II. 0,3990 Grm. über Schwefelsäure getrocknetes Alanin gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,5865 Grm. Kohlensäure und 0,2805 Grm. Wasser.

III. 0,2310 Grm. Alanin, mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,2525 Grm. Platin.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel :

$$C_6\ H_7\ NO_4,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Aeq.	berechnet		gefunden I.	gefunden II.	gefunden III.
Kohlenstoff	6	36	40,45	40,60	40,09	»
Wasserstoff	7	7	7,86	7,82	7,81	»
Stickstoff	1	14	15,73	»	»	15,52
Sauerstoff	4	32	35,96	»	»	»
		89	100,00.			

Das Alanin entsteht durch Vereinigung gleicher Aequivalente von Aldehyd und Cyanwasserstoff, unter Eintreten von 2 Aeq. Wasser, nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_4\ H_4\ O_2}_{\text{Aldehyd.}} + \underbrace{C_2\ NH}_{\text{Blausäure.}} + 2\ HO = \underbrace{C_6\ H_7\ NO_4}_{\text{Alanin.}}$$

Das Ammoniak des Aldehyd-Ammoniaks verbindet sich mit der Salzsäure. Durch Zusammenbringen von Aldehyd mit Blausäure habe ich kein Alanin erhalten können; die Gegenwart von Salzsäure scheint zur Bildung der Verbindung nothwendig zu seyn.

Die chemische Formel des Alanins stimmt vollkommen überein mit der Formel dreier anderen Körper; das *Urethan*, *Lactamid* und *Sarkosin* werden in der That gleichfalls durch: $C_6\ H_7\ NO_4$ dargestellt. Urethan und Lactamid unterscheiden sich von dem Alanin schon dadurch, dafs sie unter 100° schmelzen und aufserdem durch viele andere physikalischen und chemischen Eigenschaften. Das Sarkosin zeigt dagegen in vielen Beziehungen eine nahe Uebereinstimmung mit dem Alanin; das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel und beim Erhitzen für sich, der Geschmack und die Fähigkeit, sich mit Säuren zu vereinigen, könnten bei oberflächlichen Versuchen eine Verwechselung herbeiführen, obgleich bei sorgfältiger Prüfung Unterschiede leicht

wahrnehmbar sind. Das Sarkosin ist z. B. in Wasser leichter löslich und sublimirt schon bei 100°, sein Geschmack ist weit weniger süfs und schärfer. In dem Folgenden wird sich die Verschiedenheit des Alanins von dem Sarkosin deutlicher zeigen, und es ist insbesondere die Fähigkeit des Alanins, mit Basen Verbindungen einzugehen, welche dasselbe leicht von dem Sarkosin unterscheiden läfst.

Verbindungen des Alanins mit Säuren.

Noch leichter als in Wasser löst sich das Alanin in verdünnten Säuren auf, ohne dafs diese ihre Reaction auf Pflanzenfarben verlieren und auf Zusatz von Weingeist scheidet sich kein Alanin mehr ab. Dampft man die Auflösung von Alanin in einer leichtflüchtigen Säure ein, so hinterbleibt eine stark sauer reagirende Masse, welche eine Verbindung von Alanin mit der angewandten Säure ist. Die Verbindungen des Alanins mit Säuren sind alle leichter in Alkohol löslich als das Alanin selbst und lösen sich grofsentheils auch in einer Mischung von Alkohol und Aether auf.

Salpetersaures Alanin hinterbleibt beim langsamen Verdunsten einer Auflösung von Alanin in verdünnter Salpetersäure in der Form farbloser, langer Nadeln. An feuchter Luft zerfliefsen sie und lösen sich sehr leicht in Wasser, etwas weniger in Alkohol auf. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verlieren bei 100° anfangs nicht an Gewicht; bei dieser Temperatur erleiden sie indessen allmählig eine Veränderung, welche sich durch gelbe Färbung zu erkennen giebt.

Das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete salpetersaure Alanin besitzt die Formel: $C_6 H_7 NO_4 + NO_6 H$, wie folgende Bestimmung zeigt:

0,3765 Grm. Substanz gaben, mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali verbrannt, 0,3300 Grm. Kohlensäure und 0,1855 Grm. Wasser.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	6	36	23,68	23,90
Wasserstoff	8	8	5,26	5,47
Stickstoff	2	28	18,42	»
Sauerstoff	10	80	52,64	»
		152	100,00.	

Salzsaures Alanin. Das Alanin verbindet sich wenigstens in zwei Verhältnissen mit Salzsäure. Leitet man trocknes Salzsäuregas über getrocknetes Alanin, so wird die Säure unter starker Erwärmung aufgenommen und es entsteht eine in Wasser leicht lösliche, in Alkohol nur wenig lösliche Verbindung, welche auf 2 Aeq. Alanin 1 Aeq. Salzsäure enthält. Dieselbe Verbindung erhält man durch Auflösung von Alanin in der nach diesem Verhältnifs berechneten Salzsäuremenge beim Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol zur concentrirten Lösung in farblosen Nadeln krystallisirt.

1,964 Grm. Alanin nahmen bei der Behandlung mit trockner Salzsäure, nach dem Entfernen der überschüssigen Salzsäure mit trockner Luft 0,398 Grm. Salzsäure oder 20,3 pC. auf.

Die Verbindung besitzt demnach die Formel :

$$2\,(C_6\,H_7\,NO_4) + Cl\,H,$$

wonach die Gewichtszunahme 20,5 pC. betragen müfste.

Eine aus einer Lösung von Alanin in einer unzureichenden Menge von Salzsäure beim Abdampfen krystallisirte Probe gab bei der Analyse 21,3 pC. Salzsäure; sie enthielt daher gleichfalls obige Verbindung, aber verunreinigt durch eine andere, mehr Säure enthaltende.

Die aus einer Lösung von Alanin in überschüssiger Salzsäure beim Abdampfen und Trocknen hinterbleibende Verbindung läfst sich nur schwer in reinem Zustande darstellen. Sie ist äufserst zerfliefslich und selbst in Alkohol mit der gröfsten Leichtigkeit löslich. Eine bei 100° getrocknete Probe enthielt 30,2 pC.

Salzsäure. Die Formel: $C_6 H_7 NO_4 + Cl H$ verlangt 29,1 pC. Salzsäure.

Weder die wässerige, noch die alkoholische Lösung von salzsaurem Alanin giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag. Dampft man aber die mit Platinchlorid versetzte Lösung von salzsaurem Alanin ab, behandelt die beinahe trockne Masse mit einer Mischung von Alkohol und wenig Aether und läfst diese Lösung freiwillig verdunsten, so scheiden sich feine gelbe Nadeln aus, welche in Wasser, Weingeist und selbst in Aetherweingeist löslich sind. Bei 100° werden die Krystalle dunkel gefärbt und nehmen fortwährend an Gewicht ab; nach längerem Verweilen bei 100° lösen sie sich in Wasser unter Hinterlassung von Platinsalmiak auf.

Die durch Abwaschen mit Aether und wenig Alkohol von Platinchlorid befreiten, bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Krystalle hinterliefsen beim Verbrennen 35,4 pC. Platin. (0,2855 Grm. Platinsalz 0,1010 Grm. Platin). Die Formel:

$$2 (C_6 H_7 NO_4) + Cl H + 2 Pt Cl_2$$

verlangt 35,6 pC. Platin.

Durch diese Platinverbindung läfst sich das Alanin leicht von dem Sarkosin unterscheiden. Das Sarkosinplatinchlorid ist in Aetherweingeist unlöslich und krystallisirt in grofsen octaëdrischen Krystallen.

Das schwefelsaure Alanin ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten als syrupartige Masse, die erst bei längerem Stehen zu Krystallen erstarrt. Durch Abwaschen mit wenig Alkohol kann man sie von überschüssiger Schwefelsäure befreien. Selbst aus der concentrirtesten wässerigen Lösung wird durch Zusatz von absolutem Alkohol kein schwefelsaures Alanin gefällt; Aetherweingeist scheidet das schwefelsaure Salz in Form eines dicken Syrups ab.

Die äufserst grofse Löslichkeit der Verbindungen des Alanins mit Säuren verhinderte bei dem verhältnifsmäfsig geringen zu

Gebote stehenden Material eine genauere Untersuchung. Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dafs die Verbindungen des Alanins mit Sauerstoffsäuren, ähnlich wie die Salze der organischen Basen, aus Alanin plus Säurehydrat bestehen. Die Fähigkeit des salzsauren Alanins, mit Platinchlorid eine Verbindung einzugehen, scheint dem Alanin seinen Platz unter den Alkaloïden anzuweisen, obwohl es die Säuren nicht neutralisirt. Die nun folgenden Verbindungen des Alanins mit Basen gestatten uns indessen seine Stelle genauer zu fixiren.

Verbindungen des Alanins mit Metalloxyden.

Alanin-Kupferoxyd. Eine wässerige Lösung von Alanin färbt sich beim Kochen mit Kupferoxyd dunkelblau und beim Verdunsten scheiden sich tiefblau gefärbte Krystalle ab, welche zum Theil nadelförmig sind und unter dem Mikroscop in der Form länglicher sechsseitiger Tafeln erscheinen, zum Theil aber auch dickere rhombische Prismen bilden. In Wasser ist diese Verbindung von Alanin mit Kupferoxyd ziemlich leicht und unter intensiver Färbung löslich; eine stark blau gefärbte Lösung wird auf Zusatz von Salpetersäure fast ganz farblos. In Alkohol ist das Alanin-Kupferoxyd fast unlöslich. Die Krystalle verändern sich nicht beim Erhitzen auf 100°; in höherer Temperatur werden sie, ohne ihre Form zu ändern, hellblau, und geben hierauf ein blauweifses Pulver. Die Formel des krystallisirten Alanin-Kupferoxyds ist: $C_6 H_7 NO_4 + CuO$, wie folgende Bestimmung zeigt:

0,5696 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen und Befeuchten mit Salpetersäure 0,1763 Grm. Kupferoxyd:

	berechnet		gefunden
1 Aeq. Alanin	89	69,15	„
1 „ Kupferoxyd	39,7	30,85	30,95
	128,7	100,00.	

Bei 120° verliert die Verbindung an Gewicht; es tritt 1 Aeq. Wasser aus, so dafs die Formel des trocknen Alanin-Kupferoxyds durch :

$$C_6\ H_6\ NO_3,\ CuO$$

dargestellt werden mufs.

0,8920 Grm. bei 100° getrockneter Substanz verloren bei 120° 0,0575 Grm. oder 6,5 pC.

0,3749 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,4120 Grm. Kohlensäure und 0,1745 Grm. Wasser.

0,3296 Grm. der nämlichen Substanz hinterliefsen beim Glühen und Befeuchten mit Salpetersäure 0,1096 Grm. Kupferoxyd.

In 100 Theilen :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	6	36	30,07	29,97
Wasserstoff	6	6	5,01	5,17
Stickstoff	1	14	11,70	»
Sauerstoff	3	24	20,06	»
Kupferoxyd	1	39,7	33,26	33,25
		119,7	100,00.	

Alanin-Silberoxyd. Kocht man Alanin mit Silberoxyd und Wasser, so erhält man eine farblose Lösung, aus welcher beim Erkalten sich gelbliche Nädelchen, die sich zu halbkugelförmigen Massen vereinigen, ausscheiden. Sie lösen sich leicht in Wasser und die Lösung kann, ohne dafs Zersetzung eintritt, gekocht werden. Am Lichte färben sie sich allmählig dunkel; auch wenn sie in feuchtem Zustande längere Zeit auf 100° erhitzt werden, bräunen sie sich; nach dem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur lassen sie sich ohne Aenderung bei 100° erhalten.

Die Formel dieser bei 100° oder bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Silberverbindung ist :

$$C_6\ H_6\ NO_3,\ AgO.$$

Es gaben nämlich:

0,4210 Grm. Alanin-Silberoxyd 0,2985 Grm. Chlorsilber und 0,008 Grm. Silber.

	berechnet		gefunden
$C_6 H_6 NO_4$	88	44,9	»
Ag	108	55,1	55,2
	196	100,0.	

Alanin-Bleioxyd. Bleioxyd wird beim Kochen mit einer wässerigen Alaninlösung in bedeutender Menge aufgelöst. Aus der Lösung krystallisiren beim Abdampfen und Erkalten glasglänzende, farblose Nadeln. Bei einer anderen Darstellung versetzte ich die wässerige Lösung mit Alkohol; die Flüssigkeit trübte sich milchig und erstarrte zu einer von strahlenförmig gruppirten Nadeln gebildeten Masse. Beim Trocknen derselben über Schwefelsäure zerfielen sie unter Wasserverlust zu einem weifsen Mehl, das sich in Wasser nicht mehr vollständig auflöste. Die filtrirte Lösung reagirte alkalisch und trübte sich beim Stehen an offener Luft unter Bildung von kohlensaurem Bleioxyd.

2,265 Grm. Alanin-Bleioxyd, durch Kochen von Alanin mit überschüssigem Bleioxydhydrat und Fällen mit Alkohol dargestellt, verloren bei 100° 0,196 Grm. Wasser, oder 8,6 pC.

0,7000 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,6360 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 66,87 pC. Bleioxyd.

Diese Bestimmung führt zu der Formel: $2 (C_6 H_6 NO_3, PbO) + PbO, HO$, welche 66,45 pC. Bleioxyd verlangt. Der Wasserverlust bei 100° entspricht auf diese Formel nahezu 5 Aeq. Wasser (berechnet 8,2 pC. Wasser).

Alanin-Baryt. Eine wässerige Lösung von Alanin nimmt beim Kochen mit kohlensaurem Baryt viel Baryt auf und erhält dadurch eine alkalische Reaction. Beim Abdampfen krystallisirt eine Verbindung von Alanin mit Baryt, welche sich in Wasser löst und demselben eine alkalische Reaction ertheilt. Leitet

man durch die Lösung von Alanin-Baryt einen Strom Kohlensäure längere Zeit hindurch, so kann man fast den ganzen Barytgehalt in der Form von kohlensaurem Baryt abscheiden. Durch längeres Kochen der Lösung mit dem Niederschlag verschwindet derselbe wieder.

Aus den vorhergehenden Versuchen ergiebt sich, dafs das Alanin Verbindungen mit Metalloxyden eingeht, in welchen 1 Aeq. Metalloxyd an die Stelle von 1 Aeq. Wasser getreten ist. Dieselben reagiren alkalisch, im Falle das Metalloxyd für sich diese Reaction zeigt.

Die Eigenschaften des Alanins stimmen in vielen Beziehungen mit denen des *Glycocolls* und *Leucins* überein, insbesondere ist es die Fähigkeit, sich sowohl mit Säuren, als auch mit Basen zu vereinigen, welche diese Stoffe characterisirt. Gerhardt und Laurent *) haben vor einiger Zeit auf die, durch die Formel schon ausgedrückte, Beziehung von Glycocoll und Leucin aufmerksam gemacht und gleichzeitig das *Sarkosin* für einen diesen Körpern homologen Stoff erklärt. Letzteres scheint indessen, wenn man „homologe Körper" diejenigen nennt, deren chemische Formeln um $C_n H_n$ verschieden sind und welche ähnliche Verbindungs- und Zersetzungsverhältnisse zeigen, nicht richtig zu seyn. Dem Sarkosin geht nun die Fähigkeit, sich mit Metalloxyden zu vereinigen, ab, und es ist vielmehr das Alanin, welches in der mit Glycocoll beginnenden Reihe die zweite Stelle einnimmt:

Glycocoll	$C_4 H_5 NO_4$	
Alanin	$C_6 H_7 NO_4$	
Unbekannt	$C_8 H_9 NO_4$	
Unbekannt	$C_{10} H_{11} NO_4$	
Leucin	$C_{12} H_{13} NO_4$	etc.

*) Diese Annalen Bd. LXVIII, S. 365.

Man hat früher die Verbindungen des Glycocolls und Leucins mit Salpetersäure unrichtiger Weise für gepaarte Säuren angesehen. Ich *) habe vor Kurzem darauf aufmerksam gemacht, dafs die sogenannten *leucinsalpetersauren Salze* sowohl, als auch die entsprechenden Glycocollverbindungen, einfache Verbindungen von Leucin oder Glycocoll mit salpetersauren Salzen sind. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob das Alanin in ähnlicher Weise sich mit salpetersauren Salzen zu vereinigen vermöge.

Die Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, gaben keine genügenden Resultate. Ich mufs es unentschieden lassen, ob das Alanin Verbindungen mit salpetersauren Salzen eingeht, welche denen des Glycocolls und Leucins entsprechen. Zwar gelang es leicht, eine Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit Alanin zu erhalten, aber diese möchte wohl nicht entscheidend seyn, weil fast alle organischen Basen, sowie auch viele andere, nicht basischen Körper mit salpetersaurem Silberoxyd sich vereinigen. Dampft man die vermischten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und überschüssigem Alanin ein, so erhält man einen etwas geschwärzten Rückstand, welcher in Weingeist, unter Hinterlassung des überschüssigen Alanins, sich löst. Die alkoholische Lösung scheidet beim langsamen Verdunsten farblose rhombische Tafeln von ziemlicher Härte ab, welche eine Verbindung von Alanin und salpetersaurem Silberoxyd sind. Bei gelindem Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen sie, entwickeln brennbare Dämpfe und zersetzen sich hierauf unter schwacher Verpuffung mit Hinterlassung eines Silberschwamms.

Auch durch Sättigen von salpetersaurem Alanin mit Kupferoxyd habe ich beim Abdampfen in Alkohol unlösliche blaugefärbte Krystalle erhalten, welche eine Verbindung von salpeter-

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 72.

saurem Kupferoxyd mit Alanin-Kupferoxyd zu seyn schienen, vielleicht entsprechend der von Boussingault *) analysirten Glycocollverbindung : $C_4 H_5 NO_4$, 2 CuO, HO, NO_5.

Verwandlungen des Alanins.

Die Zersetzungen des Alanins habe ich wegen Mangel an Substanz zum Theil nicht genauer untersucht. Das Alanin wird beim Kochen mit Säuren, wie schon seine Darstellung zeigt, nicht verändert. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Alanin auf und man kann bis zum Kochen erhitzen, ohne dafs Schwärzung oder Entwickelung von schwefliger Säure eintritt. Auch beim Kochen mit Kalilauge erleidet es keine Veränderung. Dampft man eine mit Alanin versetzte Kalilauge ein, so entweicht, erst wenn die Masse nahezu Kalihydrat geworden ist, Ammoniak und gleichzeitig beobachtet man eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff. Unterbricht man in diesem Zeitpuncte die Operation und destillirt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so geht mit dem Wasser neben Blausäure eine flüchtige Säure von stark saurer Reaction über, welche ihren Reactionen zufolge Essigsäure zu seyn scheint. Man weifs, dafs das Leucin unter denselben Verhältnissen die der Essigsäure entsprechende Baldriansäure liefert. Das Glycocoll giebt nach Horsford's Angaben beim Schmelzen mit Kali Cyankalium und oxalsaures Kali, welches letztere offenbar, zum Theil wenigstens, aus der freiwerdenden Ameisensäure entstanden ist.

Durch Bleihyperoxyd wird das Alanin beim Erwärmen in wässeriger Lösung unter Bildung von Kohlensäure, Aldehyd und Ammoniak zersetzt. Kocht man Alanin mit Bleihyperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, so entstehen dieselben Producte; das Destillat reagirt in diesem Falle schwach sauer, vermuthlich durch etwas aus dem Aldehyd entstandene Essigsäure. Einen

*) Diese Annalen Bd. LX, S. 9.

stickstoffhaltigen Körper habe ich hierbei in dem Destillat nicht auffinden können. Leucin liefert mit Bleihyperoxyd bekanntlich neben Valeronitril auch den Aldehyd der Buttersäure, so dafs die Zersetzung in diesem Falle nicht vollkommen entsprechend ist.

Bildung von Milchsäure aus Alanin.

Das mit Alanin isomere *Lactamid* zerfällt nach Beobachtungen von Pelouze *) in Milchsäure und Ammoniak, wenn es mit verdünnten Säuren oder Alkalien gekocht wird. Alanin erleidet, wie erwähnt, unter gleichen Umständen keine Zersetzung. Vor einiger Zeit habe ich **) darauf hingewiesen, dafs die von *Piria* zur Darstellung der Aepfelsäure aus Asparagin zuerst angewandte Einwirkung der salpetrigen Säure in vielen Fällen uns gestattet, stickstoffhaltige Körper, welche durch Alkalien und Säuren nicht verändert werden, in derselben Weise zu zersetzen, wie die eigentlichen Amide. Das Resultat der Zersetzung läfst sich arithmetisch dadurch ausdrücken, dafs NH austritt und O_2 in die Verbindung eintritt:

$$NO_3 + C_n H_m NO_p = C_n H_{m-1} O_{p+2} + 2 N + HO.$$

In der That hat sich auch bei dem Alanin diese Zersetzung eingestellt. Leitet man in eine wässerige Alaninlösung einen Strom von salpetriger Säure, den man aus einer Mischung von Stärkmehl und Salpetersäure entwickelt und durch ein kalt gehaltenes Zwischengefäfs möglichst von beigemengter Salpetersäure befreit, so beobachtet man nach kurzer Zeit eine lebhafte Entwickelung eines farblosen Gases, welches sich als Stickstoff zu erkennen giebt. Gewöhnlich ist etwas Stickoxyd, von der Zersetzung der salpetrigen Säure mit Wasser herrührend, beigemengt. Wenn alles Alanin zersetzt ist, wird sämmtliche salpetrige Säure in Stickoxyd und Salpetersäure umgewandelt, so

*) Diese Annalen Bd. LIII, S. 117.

**) Ebendaselbst Bd. LXVIII, S. 55.

dafs das entweichende Gas nur Stickoxyd enthält. Die stark sauer reagirende Flüssigkeit habe ich bei gelinder Wärme eingeengt und die syrupdicke Flüssigkeit mit Aether geschüttelt. Der über der wässerigen Lösung schwimmende Aether nahm eine Säure auf, welche beim Verdunsten des Aethers als dicke, in jedem Verhältnifs mit Wasser und Alkohol mischbare Flüssigkeit hinterblieb. Diese stark sauer und etwas bitter schmekkende Flüssigkeit besafs alle Eigenschaften der Milchsäure. Sie bildete mit den Basen in Wasser lösliche Salze, welche mit Reagentien keinen Niederschlag gaben. Durch Kochen mit Zinkoxyd habe ich das Zinksalz der Säure dargestellt; beim Verdunsten hinterblieb es in zusammenhängenden Krystallkrusten, welche unter dem Mikroscop genau das Aussehen des gewöhnlichen milchsauren Zinkoxyds zeigten. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrannte es unter Verbreitung des für die Milchsäure characteristischen Geruchs, mit Hinterlassung von Zinkoxyd.

Durch die Analyse bestätigte ich die Identität des aus Alanin bereiteten Zinksalzes mit dem aus Zucker dargestellten milchsauren Zinkoxyd.

I. 0,2119 Grm. krystallisirtes milchsaures Zinkoxyd verloren bei 100—110° 0,0386 Grm. Wasser.

II. 0,9018 Grm. Zinksalz einer neuen Bereitung verloren bei 100° 0,1655 Grm. Wasser.

0,1746 Grm. bei 110° getrockneten Salzes hinterliefsen, nach dem Befeuchten mit Salpetersäure verbrannt, 0,0578 Grm. Zinkoxyd.

0,4008 Grm. bei 100° getrockneten Salzes lieferten bei dem Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,4325 Grm. Kohlensäure und 0,1510 Grm. Wasser.

Diese Analysen führen zu der Zusammensetzung des milchsauren Zinkoxyds :

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
1 Aeq. milchsaures Zinkoxyd	121,5	81,8	„	„
3 „ Krystallwasser . .	27	18,2	18,2	18,3
	148,5	100,00.		

Die Zusammensetzung des getrockneten Salzes ist :

	berechnet		gefunden
6 Aeq. Kohlenstoff	36	29,63	29,43
5 „ Wasserstoff	5	4,11	4,18
5 „ Sauerstoff	40	32,93	„
1 „ Zinkoxyd	40,5	33,33	33,10
	121,5	100,00.	

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des aus Alanin dargestellten milchsauren Zinkoxyds zeigen, dafs dasselbe die Modification der Milchsäure enthält, welche durch Gährung des Zuckers entsteht. Die in der Fleischflüssigkeit enthaltene Milchsäure liefert bekanntlich mit Zinkoxyd ein mit 2 Aeq. Krystallwasser krystallisirendes Salz, welches in Wasser und Alkohol weit leichter löslich ist, als das von mir dargestellte milchsaure Zinkoxyd.

Die Entstehung der Milchsäure aus dem Alanin läfst sich durch folgende Gleichung darstellen :

$$\underbrace{C_6\,H_7\,NO_4}_{\text{Alanin.}} + NO_3 = \underbrace{C_6\,H_6\,O_6}_{\text{Milchsäure.}} + 2\,N + HO$$

Man kann die neue Bildungsweise der Milchsäure als eine Bestätigung der Theorie betrachten, welche den Ausgangspunct der im Vorhergehenden beschriebenen Versuche bildete, dafs nämlich die Milchsäure eine gepaarte Verbindung von Ameisensäure und Aldehyd sey. Es ist wenigstens gelungen, aus den Elementen des Aldehyds und der Blausäure, welche letztere mit grofser Leichtigkeit in Ameisensäure übergeht, die Milchsäure zusammenzusetzen, sowie frühere Versuche die Spaltung der gepaarten Verbindung in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser dargethan haben.

Berücksichtigt man die Aehnlichkeit der Verbindungsverhältnisse, welche die einzelnen Glieder der Reihe der Säuren ($C_{2n} H_{2n} O_4$), der dazu gehörigen Alkohole und der Aldehyde $C_{2n} H_{2n} O_2$ zeigen, so läfst sich mit Bestimmtheit voraussagen, dafs die anderen Aldehyde dieser Reihe in entsprechender Weise mit Blausäure sich verbinden und somit die übrigen Glieder der Reihe: $C_{2n} H_{2n+1} NO_4$ erzeugen werden. Die Versuche von Guckelberger und Tilley haben schon gezeigt, dafs bei dem *Butyral* und *Oenanthal* sich die verschiedenen Verwandlungen wiederholen, welche wir durch das Studium des Aldehyds der Essigsäure genauer kennen gelernt haben. Diese Aldehyde sind zum Theil nur mühsam in gröfserer Menge darzustellen, oder noch gar nicht bekannt, und ich habe daher die Untersuchung in dieser Richtung noch nicht ausdehnen können. Vor Allem scheint es mir von Interesse, das *Valeral* mit Blausäure und Salzsäure zu behandeln, wodurch die Bildung des *Leucins*, oder eines damit isomeren Stoffes, zu erwarten steht.

Man könnte die vorhergehenden Versuche noch nach einer anderen Richtung hin ausdehnen. Die Blausäure läfst sich als das erste Glied der Reihe $C_{2n} H_{2n-1} N$ betrachten, welche die *Nitrile* der sogenannten flüchtigen, fetten Säuren umfafst. Es wäre möglich, dafs auch aus Aldehyd-Ammoniak und den übrigen Nitrilen dem Alanin entsprechende Verbindungen erhalten würden. Die Blausäure weicht indessen in ihrem Verhalten bedeutend von den übrigen Nitrilen der Reihe ab, so dafs die Entstehung der dem Alanin homologen Glieder auf diesem Wege geringe Wahrscheinlichkeit besitzt.

Ueber eine neue Bildungsweise des Aethylamins; von *Adolph Strecker*.

Nur selten hat eine Entdeckung so schnell reiche Früchte für die theoretische Chemie getragen, als die Auffindung der Bildungsweise und Zusammensetzung der von den Alkoholen abstammenden organischen Basen, welche man Hrn. Wurtz verdankt. In der That ist diese Entdeckung nicht nur zur unerschöpflichen Quelle merkwürdiger und wichtiger Verbindungen geworden, sondern sie hat auch über die Constitution der sauerstofffreien Basen ein helles Licht verbreitet. Kaum kennt man die Existenz dieser Basen und schon liefern uns die natürlichen Alkaloïde, das Caffeïn, Narcotin, Morphin u. s. w. die verschiedenartigsten Glieder der neuen Gruppe. Bis vor Kurzem war indessen noch kein Mittel bekannt, um diese sauerstofffreien Basen direct aus Ammoniak und den betreffenden Alkokolen darzustellen, und die vortreffliche Untersuchung von Hrn. Hofmann *) hat uns erst gelehrt, mit Hülfe der Brom- oder Jodverbindungen der Alkoholradicale, letztere in das Ammoniak eintreten zu machen.

Ich habe einen anderen Weg aufgefunden, um aus Alkohol oder Aether und Ammoniak das *Aethylamin* darzustellen, welcher unter Umständen vielleicht den übrigen vorzuziehen ist.

Leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure in wasserfreien Aether, den man in einer Kältemischung abkühlt, so erhält man, wie Wetherill **) zeigte, neutrales schwefelsaures Aethyloxyd, welches auf Zusatz von Wasser in dem überschüssigen Aether gelöst, auf die Oberfläche der Flüssigkeit steigt. Durch Schütteln mit Wasser entfernt man anhängende

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 117.

**) Ebendaselbst Bd. LXVI, S. 117.

Säure und zuletzt im leeren Raum über Schwefelsäure den beigemengten Aether und das Wasser.

Das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd nimmt getrocknetes Ammoniakgas unter Erwärmung auf, ohne dafs dabei ein Freiwerden von Alkohol oder Wasser bemerklich wäre. Das neu entstandene, anfangs flüssige Product löst sich mit grofser Leichtigkeit in Wasser oder in Alkohol auf und hinterbleibt beim Verdunsten dieser Lösungen über Schwefelsäure in blättrigen, zusammenhängenden Krystallen.

Diese Krystalle erwiesen sich bei genauerer Untersuchung als das Ammoniaksalz einer eigenthümlichen gepaarten Schwefelsäure, welche ich *Aethaminschwefelsäure* nennen werde.

Das *äthaminschwefelsaure Ammoniak* zerfliefst an feuchter Luft und wird von Alkohol leicht gelöst, aber nicht von Aether. Es schmilzt schon unter 100° und verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit wenig leuchtender Flamme unter Entbindung eines Geruchs nach Schwefeläthyl. Die Lösungen desselben besitzen einen faden Geschmack und keine Reaction auf Pflanzenfarben; sie geben mit Metalllösungen keine Niederschläge. Auf Zusatz von Kali-, Natron- oder Barythydratlösung wird schon in der Kälte Ammoniak frei und es entsteht das äthaminschwefelsaure Salz des zugefügten Alkali's. Versetzt man die Lösung des äthaminschwefelsauren Ammoniaks mit Chlorbarium und fügt Salpetersäure zu, so entsteht kein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; erst nach längerem Sieden trübt sich die Lösung und scheidet schwefelsauren Baryt ab. Dagegen zersetzen Alkalien die gepaarte Schwefelsäure leichter und beim Abdampfen mit überschüssigem Barytwasser im Wasserbad hinterbleibt sämmtliche Schwefelsäure in der Form von schwefelsaurem Baryt.

Durch die Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung des über Schwefelsäure getrockneten äthaminschwefelsauren Ammoniaks.

I. 0,5072 Grm. einer ersten Bereitung gaben, mit Kupferoxyd

und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,5215 Grm. Kohlensäure und 0,3615 Grm. Wasser.

II. 0,3537 Grm. einer anderen Darstellung gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,3620 Grm. Kohlensäure.

III. 0,2610 Grm. Substanz gaben, mit Kalihydrat und Salpeter verbrannt, 0,3690 Grm. schwefelsauren Baryt.

IV. 0,5740 Grm. Substanz gaben, in alkoholischer Lösung mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, 0,3750 Grm. Platinsalmiak, welcher beim Glühen 0,1690 Grm. Platin hinterliefs.

V. 1,016 Grm. Substanz gaben in ähnlicher Weise 0,658 Grm. Platinsalmiak und dieser 0,289 Grm. Platin.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel :

$$C_{16}\ H_{28}\ NO_4,\ 4\ SO_3 + NH_3,$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt :

	Aeq.	berechnet		gefunden				
				I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	16	96	28,1	28,3	27,9	»	»	»
Wasserstoff	26	26	7,6	7,9	»	»	»	»
Stickstoff	1	14	4,1	»	»	»	4,1	4,1
Stickstoff	1	14	4,1	»	»	»	»	»
Sauerstoff	4	32	9,3	»	»	»	»	»
Schwefelsäure	4	160	46,8	»	»	48,3	»	»
		342	100,0.					

Durch Zusatz von Platinchlorid wird nur die Hälfte des Stickstoffgehalts in der Form von Platinsalmiak gefällt. Das zweite Aequivalent Stickstoff ist in der Säure enthalten. Die Bestimmung des Schwefelsäuregehalts geschah mit einer Portion, welche längere Zeit an feuchter Luft gestanden hatte und hierauf wieder getrocknet worden war.

Die Bildung des äthaminschwefelsauren Ammoniaks wird durch die Gleichung :

$$4\ (C_4\ H_5\ O,\ SO_3) + 2\ NH_3 = C_{16}\ H_{28}\ NO_4,\ 4\ SO_3 + NH_3$$

dargestellt.

Das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd verhält sich daher gegen Ammoniak, wie die wasserfreien Säuren, welche unter Aufnahme der Elemente von Ammoniak in Aminsäuren übergehen, die sich mit einem zweiten Aequivalent Ammoniak als Basis vereinigen. Dafs hierbei 4 Aeq. Schwefelsäure in die Verbindung eintreten, ist eine keineswegs vereinzelt dastehende Thatsache. Das durch Zusammenbringen der Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure und Alkohol darzustellende *Carbylsulfat* hat bekanntlich die Formel: $C_4 H_4$, 4 SO_3 und die durch Zersetzung mit Wasser daraus entstehende *Aethionsäure* (Aetherdoppelschwefelsäure) enthält gleichfalls 4 Aeq. Schwefelsäure. Aus den Versuchen von Wetherill ist ferner bekannt, dafs das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd mit Wasser in gleiche Aequivalente von Weinschwefelsäure und Isäthionsäure zerfällt. Jede dieser beiden Säuren enthält aber 2 Aeq. Schwefelsäure, so dafs auch hierbei 4 Aeq. schwefelsaures Aethyloxyd in die Zersetzung eintreten.

Die übrigen Salze dieser gepaarten Schwefelsäure habe ich nicht genauer untersucht. Das Bleioxydsalz erhält man beim Kochen des Ammoniaksalzes mit Bleioxyd und Entfernen des überschüssigen Bleioxyds aus der Lösung durch einen Strom von Kohlensäure, nach dem Abdampfen in nadelförmigen Krystallen, welche in Wasser und in Weingeist leicht löslich, in absolutem Alkohol aber wenig löslich sind. Durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff kann man die Aethaminschwefelsäure in Lösung darstellen und durch Verdunsten der Lösung dieselbe concentriren. Uebrigens wird die Säure beim Kochen in concentrirter Lösung unter Freiwerden von Schwefelsäure zersetzt.

Das Barytsalz habe ich durch Kochen der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes mit kohlensaurem Baryt gelöst erhalten; beim Verdunsten bleibt dasselbe als sehr leicht lösliche, schwierig krystallisirende Masse zurück.

Erwärmt man das äthaminschwefelsaure Ammoniak in feuchtem Zustande auf 100° oder etwas höher, so nimmt es rasch eine saure Reaction an. Die Lösung desselben wird nun von Barytsalzen gefällt; es enthält demnach freie Schwefelsäure. Entfernt man aus einer alkoholischen Lösung von äthaminschwefelsaurem Ammoniak durch Zusatz von Platinchlorid und Salzsäure das Ammoniak und verdampft die überschüssiges Platinchlorid enthaltende Lösung im Wasserbad, so scheiden sich allmählig goldgelbe, glänzende Blätter von *salzsaurem Aethylamin-Platinchlorid* aus. Die davon abfiltrirte Lösung giebt mit Barytsalzen einen Niederschlag.

Das krystallisirte Aethylamin-Platinchlorid gab bei der Analyse :

0,5050 Grm. lieferten beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,1830 Grm. Kohlensäure und 0,1445 Grm. Wasser.

0,1255 Grm. hinterliefsen 0,0505 Grm. Platin.

Diese Bestimmungen führen zu der Formel :

$$C_4 H_7 N, H Cl, Pt Cl_2,$$

welche in 100 Theilen verlangt :

	Aeq.	berechnet		gefunden
Kohlenstoff	4	24	9,55	9,88
Wasserstoff	8	8	3,18	3,18
Stickstoff	1	14	»	»
Chlor	3	106,5	»	»
Platin	1	98,7	39,29	40,24
		251,2.		

Die Aethaminschwefelsäure zerfällt daher beim Erhitzen mit Säuren in Aethylamin, freie Schwefelsäure und andere Producte, welche ich nicht untersucht habe. Es ist möglich, dafs hierbei gleichzeitig neben Alkohol auch Isäthionsäure auftritt, nach folgender Gleichung :

$$\underbrace{C_{10}H_{23}NO_{14}S_4}_{\text{Aethaminschwefels.}} + 4HO = \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}} + \underbrace{C_4H_6O_2,2SO_3}_{\text{Isäthionsäure.}} + 2(C_4H_6O_2) + 2HO,SO_3$$

Will man das äthaminschwefelsaure Ammoniak, welches sich leicht in gröfserer Menge gewinnen läfst, zur Darstellung von Aethylamin anwenden, so hat man nur wasserfreie Schwefelsäure in Aether zu leiten, das Product mit Wasser zu schütteln und durch das von Aether befreite Product (rohe schwefelsaure Aethyloxyd) Ammoniak zu leiten. Man kocht das entstandene äthaminschwefelsaure Ammoniak mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd, bis alles Ammoniak entfernt ist, setzt hierauf Kalilauge zu und destillirt in einer Retorte das durch Zersetzung der Aethaminschwefelsäure frei werdende Aethylamin ab.

Ueber eine neue, mit Stärkmehl isomere Substanz; von Professor *J. Gottlieb.*

Die wenigen Untersuchungen, welche bisher vom chemischen Standpunkte aus über die Zusammensetzung der Organe der niederen Thiergattungen durchgeführt wurden, haben deutlich darauf hingewiesen, dafs dieselben hinsichtlich der allgemeineren stickstofffreien Bestandtheile organisirter Wesen überhaupt mit den Pflanzen eine merkwürdige Uebereinstimmung zeigen. Alle bisher in dieser Richtung angestellten Versuche sprechen für das Vorhandenseyn eines solchen Zusammenhanges und machen denselben um so wahrscheinlicher, als auch viele der niederen Thiere bezüglich ihrer Formen gewissen Pflanzen so nahe stehen, dafs die Frage, ob Pflanze ob Thier, wie bekannt, sehr häufig lebhaft erörtert, seltener befriedigend beantwortet wurde.

In der Voraussetzung, dafs jeder noch so geringe Beitrag zur Kenntnifs der Zusammensetzung und Eigenschaften der Bestandtheile niederer Thiere die Aufhellung dieser so wichtigen

als interessanten Verhältnisse fördern müsse, habe ich das im Sommer 1849 eingetretene häufige Vorkommen der bekannten Infusorien-Species Euglena viridis, Ehr. in der Nähe von Grätz benutzt, um einen in denselben sich vorfindenden Körper näher kennen zu lernen, welcher schon wiederholt die Aufmerksamkeit der Naturforscher in Anspruch genommen hat.

Diese Thiere enthalten nämlich in ihrem lebenden Zustande sowohl, als auch längere Zeit nach ihrem Absterben eine grofse Anzahl von kleinen Körnern, die ihnen bei ihrer grünen Färbung, besonders wenn sie sich, wie häufig geschieht, zu einer kugelförmigen Blase zusammengezogen haben, eine grofse Aehnlichkeit mit einer von sehr kleinen Stärkmehlkörnern erfüllten Pflanzenzelle ertheilen. Man sieht dieselben beim Zerdrücken der Thiere unter dem Mikroscope reichlich austreten, ohne dafs sie untereinander im Geringsten zusammenhängen oder eine frühere Anheftung an die Hülle des Thieres bemerken liefsen. Der Versuch mit Jod, den ich oft wiederholte, aber nie von einer dunkeln Färbung der Körner begleitet sah, bewies gleich zu Anfang, dafs dieselben nicht Stärkmehl seyen, was die weitere Untersuchung auch bestätigte. Die Abscheidung dieser Körner war durch den Umstand begünstigt, dafs die Euglena vir. in bedeutender Menge und fast ganz frei von anderen Infusorien auftrat.

Die Euglenen bedecken das Wasser, in welchem sie leben, in grünen, losen und schaumigen Schichten, die sich nach jedesmaligem Abschöpfen, besonders bei sehr warmer Witterung, ungemein rasch erneuern. Dieser grüne Schaum enthielt neben den Euglenen eine schleimartige Substanz, Pflanzenreste, sehr feinen Sand und wenige Bacillarien. Er wurde mit viel Wasser angerührt, worin er sich sehr leicht vertheilt und dann durch ein feines Drahtsieb geschlagen, auf welchem die gröfseren Pflanzenreste zurückblieben. Die mit dem Sande durchgegangenen Thiere, neuerdings mit Wasser angerührt, konnten, indem

sie sich nur langsam absetzen, von einem Theile des Sandes abgegossen werden, wonach sie sich zu Boden setzten, während die leichteren Pflanzenreste, mit wenig Euglenen gemengt, suspendirt blieben. Den Bodensatz bildete dann eine dichte grüne Masse, welche fast nur aus theils noch lebenden, theils abgestorbenen Euglenen mit etwas feinem Sande vermischt bestand und durch eine Wiederholung des beschriebenen Verfahrens von den erwähnten Beimengungen, mit Ausnahme des Sandes, nahezu vollständig befreit werden konnte, wie eine sorgfältige Untersuchung mit dem Mikroscope bewies. Die so weit vorbereiteten Thiere hatten von ihrer lebhaft grünen Farbe nichts eingebüfst.

Eine gröfsere Parthie derselben trocknete ich für spätere Versuche bei 100° aus, wobei die grüne Farbe sich in eine matte, graugrüne umwandelte und die Thiere sich zu gröfsern Klumpen zusammenballten. Eine andere Parthie wurde sogleich nach ihrer Reinigung mit einem Gemenge von Weingeist und Aether übergossen, welches sich rasch grün färbte. Nachdem auf diese Weise die Entfernung eines Theiles des grünen Farbstoffes und des anhängenden Wassers bewerkstelligt war, wurde die Extraction mit reinem Aether fortgesetzt und später mit kochendem 80procentigem Weingeist vollendet. Diese Flüssigkeiten nehmen nebst dem grünen Farbstoff auch noch eine braune stickstoffhaltige Substanz und bedeutende Mengen von Fett auf.

Nach völliger Erschöpfung mit Aether und Alkohol zeigen die Thiere eine ziemlich lebhaft violette Färbung. Die violett färbende Substanz liefs sich durch ein kochendes Gemenge von Weingeist und Salzsäure, in welchem sie leicht löslich ist, wegnehmen; die Euglenen blieben dann gelblich weifs gefärbt zurück.

Während dieser Behandlung zerreifsen sehr viele Hüllen der Thiere und lassen ihren körnigen Inhalt heraustreten. Man hat dann unter dem Mikroscope ein Gemenge von Körnern,

unverletzten Thieren und Stücken der Umhüllungsmembran vor sich. Das äußere Ansehen der ersteren ist aber bis auf die Farbe unverändert geblieben.

Die Trennung der Körner von den Membranen habe ich dadurch zu erreichen gesucht, daß ich das im Wasser suspendirte Gemenge auf sehr feines, vorher durch wiederholtes Auskochen von Stärkmehl befreites Baumwollengewebe brachte, welches das Wasser milchig getrübt durchlaufen ließ, woraus sich nach längerem Stehen die Körner als ein blendend weißer Bodensatz abschieden. Diese Operation wurde mehrere Male wiederholt. Auf dem Tuche blieb dann ein Gemenge von Hüllen und Körnern mit Sand, dessen weitere Scheidung wegen der durch das Umrühren beförderten Zerkleinerung der Hüllen, welche ein reichliches Durchgehen derselben zur Folge hatte, nicht rathsam erschien. Die gänzliche Reinigung der Körner auf mechanischem Wege gelingt wegen der Beimengung von Hüllenfragmenten und feinen Sandtheilchen nicht. Eine unten anzuführende Analyse soll den Grad der auf diese Weise zu erzielenden Reinheit ersichtlich machen. Die völlige Reindarstellung der Körnersubstanz, welche aber mit einer Zerstörung ihrer ursprünglichen Gestalt verbunden ist, läßt sich indessen leicht durchführen, wenn die so weit vorbereiteten Körner bei gewöhnlicher Temperatur mit verdünnter Kalilösung behandelt werden, welche sie unter Zurücklassung von Sand und Membranstückchen auflöst. Durch Versetzen der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure wird die Substanz in Form eines durchscheinenden, opalisirenden, gelatinös aufgequollenen Körpers ausgeschieden, wobei die ganze Flüssigkeit, falls sie nicht sehr verdünnt ist, zu einer geléeartigen Masse erstarrt. Die Entfernung des Chlorkaliums und der Salzsäure durch Waschen geht langsam, aber vollständig vor sich. Obwohl die Einwirkung des Kali's auf die Hüllenfragmente unter den gegebenen Umständen eine sehr beschränkte ist, kann die Bildung sehr

geringer Mengen eines in Kali löslichen braunen, durch Säuren zum Theil ausfällbaren Körpers nicht vermieden werden, dessen Gegenwart sich erst beim Austrocknen der ausgeschiedenen Masse durch eine bräunliche Färbung zu erkennen giebt. Durch wiederholtes Behandeln mit Kali und Ausfällen mit einem Gemenge von Salzsäure und Weingeist, welcher die färbende Substanz aufnimmt, wird dieselbe entfernt.

Sind die Euglenen bei 100° eingetrocknet und längere Zeit aufbewahrt worden, so gelingt die Reindarstellung der Körnersubstanz nicht so leicht. Die in Aether und Weingeist löslichen Körper sind theilweise in eine braune schwerlösliche Substanz umgewandelt, welche selbst durch wochenlanges Kochen mit Alkohol nicht vollständig ausgezogen werden kann, obwohl die Thiere bald die violette Färbung zeigen. Nach der Behandlung mit Salzsäure bleiben sie braun gefärbt zurück und geben bei der mechanischen Trennung schwer und langsam die Körner ab, indem die Membranen sich leicht zu einer schmierigen knetbaren Masse vereinigen, welche nur allmälig unter gleichzeitiger Zertheilung vieler Hüllen von den Körnern geschieden werden kann. Die Kalilauge läfst die mitgegangenen Hüllenreste selbst zurück, nimmt aber reichlich einen braunen Körper auf und wird dunkel gefärbt. Das Ausfällen mit weingeistiger Salzsäure und Wiederauflösen in Kali mufs 10—12mal wiederholt werden, bis es gelingt, den Körper auf jenen Grad von Reinheit zu bringen, der bei Behandlung frischer Euglenen in kurzer Zeit erreicht werden kann.

Da den Euglenen stets Sand beigemischt ist, ihre Asche namhafte Mengen Kieselsäure enthält, so geschieht es leicht, dafs der so gereinigten Substanz Kieselsäure anhängt, indem die wiederholte Auflösung in Kali und nachfolgende Ausfällung mit Säuren die Entfernung der Kieselsäure nicht immer vollständig vermittelt. Bei Bestimmung des feuerbeständigen Rückstandes habe ich 0,29 bis 0,5 Procente erhalten.

Wie aus der Gewinnung der Körner hervorgeht, sind dieselben in ursprünglicher, wie durch Kali veränderter Form in Wasser und verdünnten Säuren völlig unlöslich. Diese äufsern auch beim Kochen keine Wirkung darauf. Die eingetrocknete, durch Kali modificirte Substanz quillt im Wasser auf, ohne den geléeartigen Zustand zu erreichen, den sie durch Ausfällen aus verdünnter alkalischer Lösung erhält. Die unveränderten Körner sind weifs, dem Weizenstärkmehl sehr ähnlich, nur viel kleiner als dieses, leicht bei 100° von anhängendem Wasser zu befreien. Die eingetrocknete, durch Kali etc. gereinigte Substanz stellt kleine unregelmäfsige, durchscheinende, schwach gelblich gefärbte gummiähnliche Stückchen dar, die zähe sind, sich nur sehr unvollkommen zerreiben lassen und das anhängende Wasser bei 110° erst nach längerer Zeit völlig abgeben. Beim Erhitzen schmelzen beide und verbrennen mit ähnlichem Geruche wie Zucker. Die Kohle ist leicht verbrennlich. In Ammoniakflüssigkeit sind sie, selbst wenn sie damit gekocht werden, unlöslich. Ist die alkalische Lösung derselben concentrirt, so scheidet angesäuerter Weingeist die Substanz in weifsen Flocken aus, die nach dem Waschen und Trocknen von dem aus verdünnteren Lösungen gefällten Körper nicht unterschieden werden können. Salzlösungen, soweit ich dieselben versucht, bleiben ohne Einwirkung. Diese Substanz zeigt also eine namhafte Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen, wodurch sie der Cellulose nahe verwandt erscheint.

Um ihre Zusammensetzung festzustellen, bediente ich mich der durch Kali gereinigten Substanz, und zwar einer solchen, welche keine wägbare Quantität von Asche zurückliefs, da mehrere Aschenbestimmungen von Substanz derselben Darstellung mir den Beweis lieferten, dafs die feuerbeständige Beimischung in denselben nicht gleichmäfsig vertheilt, auch ihre Bestimmung bei den geringen Mengen, welche ich dazu verwenden konnte, zu unsicher sey, um auf die Genauigkeit der analytischen Re-

sultate keinen nachtheiligen Einfluſs ausüben zu können. Directe Versuche bewiesen, daſs der zu untersuchende Körper keinen Stickstoff enthalte.

Er wurde bei 110° getrocknet.

Die Ausführung der Analyse geschah in der Weise, daſs die Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, sodann Sauerstoff, später atmosphärische Luft durch die Röhre geleitet, die hinter dem Kalisapparate angebrachte, mit festem Aetzkali gefüllte und gewogene Vorlage aber durch eine zweite vor der Feuchtigkeit und Kohlensäure der Luft geschützt wurde.

I. 0,3858 Grm. gaben 0,6265 Grm. CO_2 und 0,218 Grm. HO.
II. 0,3625 „ „ 0,5865 „ CO_2 „ 0,207 „ HO.
III. 0,292 „ „ 0,4738 „ CO_2 „ 0,166 „ HO.

Diese Zahlen führen zu folgender Formel und procentischen Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	44,44	44,28	44,12	44,25
H_{10}	10	6,18	6,27	6,34	6,31
O_{10}	80	49,38	49,45	49,54	49,44
	162	100,00	100,00	100,00	100,00.

Um beurtheilen zu können, ob die durch Kali gereinigten Körner gegenüber der ursprünglichen Substanz keine Veränderung durch Wasseraufnahme oder Abgabe erlitten haben, wurden die mechanisch möglichst gereinigten Körner der Analyse unterworfen, obwohl sich unter dem Mikroscope eine kleine Beimengung von feinvertheilter Hüllenmembran und Sand deutlich wahrnehmen liefs.

Sie wurden bei 100° getrocknet.

0,2114 Grm. hinterliefsen 0,003 Grm. Asche, was 1,419 Procenten entspricht.

I. 0,3456 Grm. = 0,3407 Grm. aschenfreier Substanz gaben 0,5606 Grm. CO_2 und 0,1982 Grm. HO.

II. 0,1905 Grm. = 0,1878 Grm. aschenfreier Substanz gaben 0,1063 Grm. HO. Die Kohlensäure ging verloren.

Daraus ergiebt sich die folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
C	44,87	„
H	6,46	6,28
O	48,67	„
	100,00.	

Die Uebereinstimmung der gefundenen, mit den oben berechneten Zahlen ist hinreichend, um zu dem Schlusse zu berechtigen, dafs die Körner hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von der gummiartigen Substanz nicht verschieden sind. Die grofse Aehnlichkeit der Körner mit Stärkmehl in ihrem äufsern Ansehen, sowie die gleiche Zusammensetzung beider, veranlassen mich, für dieselben und ihre gummiähnliche Modification den Namen *Paramylon* vorzuschlagen.

Obwohl zur Darstellung des Paramylons ziemlich grofse Quantitäten von Euglenen in Arbeit genommen wurden, war die Menge der mir zu Gebote stehenden reinen Substanz doch eine so beschränkte, dafs zahlreiche, die oben dafür aufgestellte Formel, wie dessen Verwandtschaft mit Stärkmehl, Gummi etc. bestätigende Versuche nicht angestellt werden konnten. Es gelang mir nicht, eine Verbindung des Paramylons von constanter Zusammensetzung zu erhalten, obwohl die Fähigkeit desselben, sich mit Kali oder Natron zu löslichen Körpern zu vereinigen, derlei Verbindungen in Aussicht stellte.

Wird die alkalische Lösung mit starkem Alkohol versetzt, so fällt eine Verbindung heraus, welche weifs und flockig ist, aber immer etwas Kohlensäure enthält. Sie trocknet zu einer durchscheinenden, dem Paramylon ähnlichen, aber gelb gefärbten Masse ein. Waschen mit Weingeist entzieht der Verbindung Kali, so dafs selbst ganz kohlensäurefreie Kalilösung nicht zum

Ziele führt. Die Verbindung ist durch Kohlensäure leicht zerlegbar und diese scheidet, durch längere Zeit in die alkalische Lösung geleitet, das Paramylon fast rein aus. Versucht man durch Neutralisation des überschüssigen Kali's der Lösung mit Essigsäure eine zur Bildung eines Bleisalzes taugliche Flüssigkeit herzustellen, so beginnt die Fällung des Paramylons weit früher als die völlige Umwandlung des überschüssigen Kali's in essigsaures Salz. Ich halte es für möglich, bei hinreichendem Material zur Herstellung von reinen Verbindungen zu gelangen. Ich mufste mich aber für einen anderen Weg, nämlich für die Bildung von gährungsfähigem Zucker aus Paramylon entscheiden, um einen weiteren Beweis für die Isomerie dieser Substanz mit Stärkmehl aufzustellen. Wie bereits früher erwähnt wurde, ist durch Kochen mit mäfsig verdünnten Säuren eine Veränderung desselben nicht herbeizuführen. Die Körner verlieren ihre Gestalt durchaus nicht, die flockige Substanz wird nur etwas compacter. Eine gröfsere Menge Paramylon mit verdünnter Schwefelsäure durch sechs Tage gekocht gab nach dem Abfiltriren, Sättigen mit kohlensaurem Kalk, Eindampfen und Behandlung mit Weingeist eine sehr geringe Menge einer bräunlich gefärbten schmierigen Masse, die mit der nach Fehling bereiteten Probeflüssigkeit erst beim Kochen Kupferoxydulhydrat ausschied. Frisch bereitete Diastase blieb unter den der Zuckerbildung günstigsten Verhältnissen ohne sichtliche Wirkung auf das Paramylon. Es gelingt aber, dasselbe rasch aufzulösen und in gährungsfähigen Zucker umzuwandeln, wenn man es mit einem Ueberschusse von rauchender Salzsäure kocht, wobei die in wenigen Minuten entstehende Lösung braun gefärbt wird. Um den dabei entstehenden Zucker nachzuweisen, versetzte ich die Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volum Wasser, dampfte, um einen Theil der Salzsäure zu entfernen, bis auf die Hälfte ab und versetzte den Rückstand so lange mit Silberoxyd, als eine Umwandlung desselben in Chlorsilber zu bemerken war. Die abfiltrirte Flüssig-

keit hinterliefs beim Verdampfen eine syrupartige, bräunlich gefärbte Masse von deutlich süfsem Geschmack, welche sich mit der Kupferflüssigkeit wie Traubenzucker verhielt und mit Hefe und Wasser angerührt bald die Erscheinungen der weingeistigen Gährung zeigte, nach deren Vollendung das Ganze destillirt wurde. Das über Chlorcalcium rectificirte Destillat erwies sich durch Geruch, Geschmack und Brennbarkeit als Weingeist. Wie das Stärkmehl, kann auch Paramylon durch eine höhere Temperatur in eine gummiartige Substanz übergeführt werden. In einem Luftbade auf etwa 200° erhitzt, färbt es sich bräunlich, ohne zu schmelzen und giebt dann an Wasser einen löslichen Körper ab, welcher geschmacklos ist und beim Eindampfen eine gummiähnliche, in Weingeist unlösliche Substanz zurückläfst. Die kleine Quantität, welche ich mir davon verschaffen konnte, erlaubte nicht, zu bestimmen, ob dieser Körper Dextrin oder nur eine analoge Verbindung sey.

Bei Behandlung des Paramylons mit Salpetersäure wird reichlich Oxalsäure gebildet.

Diese Versuche, im Zusammenhange mit der Analyse, weisen dem Paramylon offenbar einen Platz neben Stärkmehl, Gummi etc. an. Es ist wahrscheinlich, dafs dieser Körper hinsichtlich seines Vorkommens nicht auf Euglena vir. beschränkt sey, sondern sich bei niederen Thierformen, sowie Pflanzen, wenn auch nicht immer in Gestalt von Körnchen, werde nachweisen lassen.

Die Eigenschaften des Paramylons erscheinen nicht ganz uninteressant, wenn man die Bedeutung der zum gröfsten Theil daraus bestehenden Körner in der Euglena vir. gegenüber dem Lebens- und Fortpflanzungsprocesse dieser Thiere berücksichtigt.

Diese Körner sind, wie M. Perty bereits vor zwei Jahren nachgewiesen hat *), Keime, welche sich nach dem Absterben

*) Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Bern, No. 133. M. Perty, über die Entwicklung einiger Infusorien.

des Thieres selbstständig zu entwickeln im Stande sind. Diese Keime haben ohne Zweifel die Bestimmung, selbst nach langem Verweilen im Wasser oder Herumschweben in der Luft unter günstigen Verhältnissen die Forterhaltung der Species zu vermitteln und würden ihre Aufgabe gewifs nicht erfüllen, wenn ihr Hauptbestandtheil nicht durch eine grofse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen eine selbst sehr verspätete Entwickelung möglich machen würde.

Obwohl die Aufgabe meiner Untersuchung die Feststellung der chemischen Natur der oben beschriebenen Körner gewesen, konnte es dabei nicht an Erscheinungen und Thatsachen fehlen, welche bei sorgfältigerer Erforschung einen tiefern Einblick in die chemischen und physiologischen Verhältnisse der Euglenen und verwandten Thierformen in Aussicht stellten. Der grüne und violette Farbstoff, das Fett, die stickstoffhaltige Hülle, die Asche, im Zusammenhange mit einer genauer als bisher ermittelten Entwickelungs-Geschichte der Euglena vir. boten Anregung zu einer umfassenderen physiologisch-chemischen Untersuchung dieser Species dar, welche ich im Vereine mit Dr. L. Schmarda unternommen habe und deren Resultate seiner Zeit mitgetheilt werden sollen.

Ueber das Vorkommen von Jod in den Süfswasserpflanzen;

von *Ad. Chatin* *).

(Gelesen vor der Academie in Paris den 25. März 1850.)

Einer der ausgezeichnetsten Botaniker Englands, John Lindley, führt an (the vegetable Kingdom, London 1847,

*) Auszug aus Journ. de Pharm. et de Chim. [3] XVII, p. 418.

p. 353), dafs nach einer Angabe von Müller die gemeine Brunnenkresse (Nasturtium officinale) Jod enthalte; diese wenig bekannte Beobachtung schien mir der Bestätigung würdig. Ist dieselbe in der That begründet und unter welchen Verhältnissen war die von Müller analysirte Pflanze gewachsen? War ihr Standort vielleicht ein von Meerwasser durchdrungener Boden, oder in der Nähe von Salinen? Sehr bald gelang es mir, in der Brunnenkresse aus der Umgebung von Paris Jod nachzuweisen, so dafs demnach, entgegen der allgemein angenommenen Ansicht, das Jod nicht blofs dem Salzwasser oder Mineralwasser angehört. Es warf sich nun die Frage auf: Ist das in der Brunnenkresse gefundene Jod dieser Pflanze eigenthümlich, oder kommt es wie der Schwefel und der Phosphor in den meisten Arten der Familie der Cruciferen vor? Um diese Frage beantworten zu können, unterwarf ich folgende Pflanzen der Analyse:

Arabis alpina, die ganze Pflanze; Hirtentasche (*Capsella bursa pastoris*), die ganze Pflanze; Gemüsekohl (*Brassica oleracea, v. capitata*), die Blätter; *Cochlearia officinalis*, die Blätter; *Alyssum saxatile*, die ganze Pflanze; das Hungerblümchen (*Draba verna*), die ganze Pflanze; *Sisymbrium officinale*, die ganze Pflanze; *Hesperis matronalis*, die ganze Pflanze; weifsen Senf (*Sinapis alba*), die Körner; schwarzen Senf (*Brassica nigra*; Koch), die Körner; Rettig (*Raphanus sativus*), Wurzeln und Blätter; Meerrettig (*Cochlearia armoracea*), Wurzeln; die Flachsschote (*Diplotaxis tenuifolia*), die grünen Theile; die *Wasserbrunnenkresse* (*Nasturtium amphibium*) aus der Seine, Wurzeln und Blätter; *Iberis sempervirens*, die grünen Theile.

Nur die Wasserbrunnenkresse gab Spuren von Jod zu erkennen, aber diefs genügte, um nachzuweisen, dafs 1) das Jod nicht allein in der gemeinen Brunnenkresse aufser den Salzpflanzen vorkommt, und dafs 2) dasselbe kein allgemeiner Bestandtheil der Cruciferen ist.

Die Pflanzen, in welchen kein Jod nachgewiesen werden konnte, sind sämmtlich Landpflanzen, während die Brunnenkressen im Wasser wachsen; hierin liegt vermuthlich die Ursache der Verschiedenheit und in der That haben die folgenden Versuche diefs bestätigt. Die erste Pflanze, welche sich mir darbot, war die Teichbinse (*Scirpus lacustris*); ich fand in den daraus verfertigten Matten Jod und ebenso in den Wurzeln der Seerose und den Blättern des Wasserpfeffers.

In dem Folgenden stelle ich die Resultate einer ausgedehnten Reihe von Versuchen zusammen :

Sehr deutliche Jodreaction gaben :

Gemeine Brunnenkresse, aus fliefsendem Wasser von Enghien; gemeine Brunnenkresse, aus fliefsendem Wasser bei Senlis; *Villarsia Nymphoides*, aus dem Teich von Saint-Cucufas; dieselbe, aus der Marne, sowie aus einem Bach in Neuholland; *Myriophyllum verticillatum*, aus den Quellen von Ville-d'Avray; *Ceratophyllum submersum*, ebendaher; *Potamogeton crispum*, ebendaher; *Potamogeton pectinatum* aus der Seine, nahe bei Saint-Cloud; *Nuphar luteum*, ebendaher; *Phragmites communis*, aus dem Teich Saint-Quentin, nahe bei Saint-Cyr; *Scirpus lacustris*, ebendaher; *Typha angustifolia*, ebendaher; *Littorella lacustris*, ebendaher; *Ranunculus fluitans*, von Loing; *Sagittaria sagittifolia*, aus der Seine bei Neuilly; *Chara foetida*, aus den Quellen von Ville d'Avray, *Conferva crispata*, aus der Seine bei Saint-Cloud; *Sium angustifolium*, aus den Bächen von Chesnay; *Fontinalis antipyretica*, aus der Marne bei Charenton.

Deutliche Jodreaction gaben :

Callitriche aquatica, aus fliefsendem Wasser bei Enghien; *Glyceria fluitans*, ebendaher; *Heliosciadium nodiflorum*, ebendaher; *Carex riparia*, aus den Quellen bei Saint-Cyr; *Iris pseudacorus*, aus den grofsen Teichen von Ville d'Avray; *Scrophularia aquatica*, von dem Ufer der Quellen von Ville d'Avray; *Ranunculus aquatilis*, aus den Teichen von Ville d'Avray.

Spuren von Jod zeigten :

Nasturtium officinale, aus stehendem Wasser unter der Terrasse von Saint-Germain; ***Caltha palustris***, aus Sümpfen bei Havre; ***Carex paludosa*** und ***caespitosa*** aus den Sümpfen von Ville d'Avray; ***Nelumbium luteum***, aus Nordamerika; ***Nelumbium speciosum*** aus Asien (Früchte); ***Nymphaea Lotos***, aus Aegypten; ***Ceratophyllum demersum***, aus dem faulenden Wasser von Gentilly; ***Potamogeton crispum***, ebendaher; ***Nymphaea alba***, aus den Sümpfen von Auteil; ***Phragmites communis***, aus den kleinen Teichen bei Meudon; ***Scirpus lacustris***, ebendaher; ***Typha minima***, aus dem Bruch von Tullins (Isère); ***Ranunculus aquatilis***, aus den Sümpfen von Satory; ***Chara foetida***, aus dem stehenden Wasser von Gentilly; ***Conferva crispata***, aus dem faulenden Wasser von Enghien; ***Lemna minor***, ebendaher; ***Carex riparia***, aus den Sümpfen bei Saint-Cyr; ***Nasturtium amphibium***, aus dem Bruch bei Meudon; ***Gratiola officinalis***, käufliche; ***Menianthes trifoliata***, käufliche; ***Alisma Plantago***, aus dem Bruch von Meudon; ***Acorus Calamus***, käuflicher; ***Stratiotes aloïdes***, aus den Sümpfen von Marly; ***Veronica Beccabunga***, käufliche; Früchte von ***Oenanthe Phellandrium***, käufliche; ***Osmunda regalis***, aus dem Gebirgsbach von Montmorency; ***Valeriana dioica***, aus den Sümpfen von Ville d'Avray und Havre; ***Ranunculus flammula*** und ***sceleratus***, aus den Sümpfen von Ville d'Avray; ***Ranunculus lingua***, aus den Sümpfen von Meudon; ***Cardamine pratensis***, aus den Sümpfen von Ville d'Avray.

Schwache Spuren von Jod ergaben :

Rumex conglomeratus und ***crispus***, vom Ufer der Bäche von Chesnay; ***Rumex nemorosus***, von dem flachen Ufer der Seine bei Neuilly; ***Potentilla anserina***, ebendaher; die Wurzeln von ***Symphitum officinale;*** die Wurzeln von ***Inula Helenium***, käufliche.

Keine Jodreaction gaben :

Scrophularia nodosa, aus dem Wald von Ville d'Avray; *Valeriana officinalis*, ebendaher; *Ranunculus acris*, von den Wiesen bei Meudon; *Ranunculus repens*, an der Strafse von Ville d'Avray; *Cardamine pratensis*, von den höheren Wiesen von Ville d'Avray.

Aus vorstehenden Versuchen, welche noch fortgesetzt werden, kann man schon jetzt schliefsen :

1) dafs die Pflanzen, welche in fliefsendem Wasser oder in Wasserbehältern, die hinlänglich grofs sind, um durch den Wind stark bewegt zu werden, wachsen, mehr Jod enthalten, als die Pflanzen aus stehenden Gewässern;

2) dafs gewöhnlich noch Jod sich findet, obgleich in sehr geringer Menge, wenn die Pflanzen nur unvollständig oder nur während eines Theils ihres Lebens von Wasser benetzt sind (Potentilla anserina etc.);

3) dafs dieselben Pflanzen Jod enthalten, wenn sie im Wasser wachsen, und frei davon sind, wenn sie aufserhalb des Wassers ihren Standort haben;

4) dafs die in den Pflanzen beobachtete Menge von Jod von ihrer Stelle im natürlichen System unabhängig ist.

Das Jod ist in dem Saft der Pflanzen enthalten; aus 1,5 Kilogrammen Brunnenkressen sonderte ich das Parenchym von dem Saft und analysirte beide; nur die Asche des Saftes war reich an Jod, die des Parenchyms gab nicht die geringste Spur; es ergiebt sich hieraus, dafs das Jod als lösliches Jodür vorhanden ist.

Die Pflanzen besitzen daher das Vermögen, in kleiner Menge im Wasser gelöste Jodverbindungen aufzunehmen und in ihren Organen anzusammeln. Die medicinische Wirkung vieler der genannten Pflanzen, welche, wie man beobachtet hat, von ihrem Standorte zum Theil abhängig ist, möchte wohl von ihrem Jodgehalt herrühren.

Zur Aufsuchung des Jods habe ich die Pflanzen mit Kalilösung befeuchtet, getrocknet und eingeäschert, die Asche gewöhnlich mit ihrem vierfachen Gewicht destillirten Wassers während einer Viertelstunde gekocht, abfiltrirt und die Lösungen mit etwas Stärkekleister versetzt in 4 Gläser vertheilt. Dem ersten Glas wurde Schwefelsäure zugesetzt, dem zweiten Salpetersäure, dem dritten salpetersaures Kali und Schwefelsäure, das vierte wurde zur Vergleichung zurückbehalten. Die Anwendung von Chlor zum Freimachen des Jods habe ich sehr unzuverlässig gefunden und auch das von Alvaro Reynoso*) vorgeschlagene Bariumhyperoxyd bringt Mifsstände mit und läfst zuweilen Spuren von Jod übersehen.

Eine sogleich eintretende violette, intensive Färbung habe ich mit *sehr deutlicher Reaction* bezeichnet; eine violette, intensive Färbung, welche nicht sogleich zum Vorschein kam, bezeichnete ich mit *deutlicher Reaction;* eine violett-purpurne, sogleich eintretende Färbung nannte ich *Spuren*, und wenn dieselbe Farbe erst später zum Vorschein kam, *schwache Spuren*.

Als Gegenprobe erhitzte ich immer die Flüssigkeit, welche sich dadurch entfärbte. Einigemal zerstörte ich auch die Färbung durch Zusatz von Salpetersäure oder Bariumhyperoxyd, und brachte sie wieder durch Gerbstoff oder Schwefelwasserstoff zum Vorschein **).

---

*) Diese Annalen Bd. LXXII, S. 328.

**) Der vor zehn Jahren von Preufs beobachtete Jodgehalt der Pottasche (diese Annalen Bd. XXXIV, S. 239) erscheint jetzt, nach obiger genauen Untersuchung, nicht mehr auffallend. d. R.

Ueber das Vorkommen von Jod in Landpflanzen.

(Aus einem Briefe von Prof. Fehling an J. L.)

In Waghäusel wird aus der Rübenmelasse eine angeblich sehr reine Potasche gemacht. Herr Leidenfrost, Dirigent der Zuckerfabrik in Altshausen, machte mich darauf aufmerksam, dafs diese Potasche Jod enthalte, und theilte mir eine kleine Probe der Potasche mit. Ich hatte dadurch Gelegenheit, mich durch die Reaction auf Stärkmehl, auf Silber- und Palladiumsalz von der Gegenwart des Jods zu überzeugen. Die verhältnifsmäfsig starke Reaction veranlafste mich, aus 5 Grm. Potasche durch Silberlösung und aus einer zweiten Portion durch Chlorpalladiumkalium das Jod zu fällen; die kleinen Mengen konnten nur ein annäherndes Resultat geben, doch stimmten beide ziemlich nahe. Aus der ersten Probe berechnet sich der Gehalt der Potasche an Jodkalium auf 0,003; nach dem Palladiumjodür auf 0,0035. — Wie das Jod, welches constant sich dort in der Potasche finden soll, in die Rüben kommt, ob es sich in allen Rüben findet, wäre zu untersuchen.

Stuttgart, den 21. Novbr. 1849.

Ueber die stickstoffhaltigen Verbindungen der Diphenreihe;

von *Laurent* und *Gerhardt* *).

Mit dem Namen *Diphenreihe* bezeichnen wir die aus dem Benzin (Phène), durch Verdoppelung des Moleküls desselben, abstammenden Verbindungen.

*) Auszug aus Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 417.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Nitrophenessäure.

Erhitzt man nitrophenessaures Ammoniak gelinde mit einer Lösung von Schwefelammonium, so entsteht nach wenigen Augenblicken eine sehr lebhafte Einwirkung: die fast schwarze Masse scheidet beim Erkalten dicke, bräunlich-schwarze Nadeln ab. Um diese Krystalle rein zu erhalten, zersetzt man das Schwefelammonium fast vollständig mit Essigsäure, kocht, filtrirt den Schwefel ab und läfst krystallisiren.

Die schwarzbraunen Nadeln, welche man hierdurch erhält, geben ein gelbes Pulver. Sie sind hexagonal und haben vier Winkel von 131°,5 und zwei von 97°. Sie stellen eine eigenthümliche Säure dar, welche wir *Binitrodiphenaminsäure* nennen. Sie enthält Krystallwasser, welches sie beim Trocknen verliert. Ihre Zusammensetzung ist :

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	41,7	42,0
H_{16}	16	4,6	4,6
N_4	56	16,2	16,5
O_{16}	128	37,8	36,9
	344	100,0	100,0.

Die Säure verlor zwischen 100 und 110° 10,8 pC. Krystallwasser, entsprechend 4 Aeq. Wasser (berechnet 10,4 pC.), so dafs ihre Formel : $C_{24}\,H_{12}\,(NO_4)_2\,N_2\,O_4 + 4$ aq. ist.

Die Entstehung dieser Säure ist der Bildung anderer Substanzen durch Einwirkung von Schwefelammonium vollkommen entsprechend. Es wird NO_4 durch NH_2 ersetzt, aber nur die Hälfte der Untersalpetersäure erleidet diese Zersetzung :

$$\underbrace{C_{12}\,H_4\,(NO_4)_2\,O_2}_{\text{Nitrophenessäure.}} + 6\,SH = C_{12}\,H_4\,(NH_2)\,(NO_4)\,O_2 + 4\,HO + S_6.$$

Wir werden indessen sogleich zeigen, dafs man letztere Formel verdoppeln mufs.

Die Binitrodiphenaminsäure ist in kaltem Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in Alkohol und in Aether.

Bei der Einwirkung der Wärme entweicht zuerst ihr Krystallwasser; sie schmilzt hierauf, entwickelt einige Blättchen und etwas braunes Oel und hinterläfst einen reichlichen kohligen Rückstand, der bei stärkerem Erhitzen Feuer fängt. In Ammoniak löst sie sich mit tiefrother Farbe auf; beim Concentriren entweicht das Ammoniak und die Säure bleibt für sich zurück. Auch in wässerigem Kali löst sich die Säure mit braunrother Farbe auf; beim freiwilligen Verdunsten hinterbleiben kleine krystallinische Warzen von tiefrother Farbe. Diese Warzen sind *binitrodiphenaminsaures Kali.* Sie lösen sich in Wasser und in Alkohol sehr leicht. Nach dem Trocknen im Wasserbad gaben sie bei der Analyse 10,7 pC. Kali, entsprechend der Formel : $C_{24} H_{11} N_4 O_{11}$, KO, welche 11,2 pC. Kali verlangt.

Die Lösung der Säure in Ammoniak giebt mit essigsaurem Baryt schön rothbraun gefärbte, schwerlösliche Nadeln von binitrodiphenaminsaurem Baryt. Kalksalze werden nicht sogleich gefällt; nach einiger Zeit scheiden sich kleine Nadeln ab. Essigsaures Bleioxyd giebt einen orangebraunen Niederschlag, essigsaures Kupferoxyd einen gelblich-grünen, Silberlösung einen tief gelb-braunen Niederschlag, der bei Anwendung warmer Lösungen in Blättchen krystallisirt erhalten wird. Die Zusammensetzung des Silbersalzes ist :

	berechnet		gefunden	
C_{24}	144	34,7	34,7	»
H_{11}	11	2,5	2,6	»
N_4	56	»	»	»
O_{12}	96	»	»	»
Ag	108	26,0	26,2	26,6
	415.			

Diese Bestimmungen zeigen, dafs diese Säure 24 Aeq. und nicht 12 Aeq. Kohlenstoff enthält.

Stickstoffhaltige, aus Benzin entstehende Körper.

Mitscherlich *) hat im Jahre 1834 unter dem Namen *Azobenzid* einen schön krystallisirten Stoff beschrieben, welchen er durch Erhitzen von Nitrobenzid mit alkoholischer Kalilösung erhalten hatte. Die Formel dieses Körpers, $C_{12}H_5N$, läfst sich aus dem Nitrobenzid durch Wegnahme von Sauerstoff ableiten. Diese Zusammensetzung giebt von der Entstehung des Azobenzids keine Rechenschaft; es mufs nothwendig ein Kalisalz nebenbei sich bilden. Hofmann **) nimmt an, dafs der Sauerstoff des Nitrobenzids sich auf den Alkohol wirft und oxalsaures Kali erzeugt, wobei aufserdem Azobenzid und Anilin entstehen, wie folgende Gleichung zeigt :

$$2(C_{12}H_5NO_4)+C_4H_6O_2 = C_{12}H_5N+C_{12}H_7N+C_4H_2O_8+H_2O_2.$$

Diese scheinbar sehr einfache Erklärung steht indessen mit dem Versuch nicht in Uebereinstimmung. In der That hat Zinin gezeigt, dafs das Azobenzid nicht das unmittelbare Product der Einwirkung ist, sondern dafs zuerst ein anderer Körper, das *Azoxibenzid*, $C_{24}H_{10}N_2O_2$, seine Entstehung nimmt.

Wir können die Beobachtung Zinin's bestätigen und wir haben letzteren Körper selbst in ansehnlicher Menge erhalten, ohne die ersten Antheile der Mischung zu destilliren, wie Zinin vorschreibt. Das Azoxibenzid findet sich nach mehrmaligem Erhitzen mit der alkoholischen Kalilösung, ohne dafs Anilin gebildet wurde, und da das reine Azoxibenzid kaum gefärbt ist, während die Auflösung des Gemenges eine braunschwarze Farbe besitzt und durch Säuren daraus reichliche Flocken von derselben Farbe niedergeschlagen werden, so scheint es uns wahrscheinlich, dafs sie das Kalisalz einer schwarzgefärbten Säure,

*) Pogg. Annalen Bd. XXXII, S. 225.

**) Diese Annalen Bd. LIV, S. 28.

welche den fehlenden Sauerstoff aufgenommen hat, enthält. Da letztere Säure nicht krystallisirt, so haben wir uns nicht die Mühe nehmen wollen, sie zu analysiren.

Das Nitrobenzid enthält $C_{12}\ H_5\ NO_4$ oder $C_{24}\ H_{10}\ N_2\ O_8$, das Azoxibenzid $C_{24}\ H_{10}\ N_2\ O_2$, also O_6 weniger; wenn, wie wir glauben, das Kali bei der Einwirkung auf erstere Substanz nur Azoxibenzid und die schwarze Säure erzeugt, so läfst sich folgende Verwendung dieser 6 Aeq. Sauerstoff annehmen :

$$C_{12}\ H_5\ NO_4 + O_6 + 2\ HO = C_{12}\ H_7\ (NO_4)\ O_6.$$

Der zweite Theil dieser Gleichung stellt die Nitroverbindung der Säure $C_{12}\ H_8\ O_8$ dar, in welcher Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältnifs wie im Wasser vorhanden sind. Man kennt nun zwei schwarze Säuren dieser Art, die *Sachulmsäure*, $C_{12}\ H_{12}\ O_{12}$, und die *Metagallussäure*, $C_{12}\ H_4\ O_4$. Wir wissen nicht, wieviel Aequivalente Wasser (oder Kali) bei dieser Reaction eintreten, aber es wäre nicht unmöglich, dafs der aus Nitrobenzid erhaltene schwarze Stoff die Nitroverbindung einer oder der anderen dieser zwei Säuren wäre.

Wir fügen hinzu, dafs bei der Destillation von Nitrobenzid und alkoholischer Kalilösung, wenn wir das Azoxibenzid nicht abschieden, weit mehr Azobenzid als Anilin erhalten wurde, während nach der Annahme von Hofmann etwa gleichviel von jedem erhalten werden müfste.

Wir haben einige Versuche über die Einwirkung von Salpetersäure auf Azobenzid und Azoxibenzid angestellt. Wir geben unsere Resultate, so unvollständig sie seyn mögen, da wir nicht genug Material besafsen, um die daran sich knüpfenden Fragen tiefer zu erforschen.

Einwirkung der Salpetersäure auf Azoxibenzid.

Kocht man Azoxibenzid mit Salpetersäure, so erhält man eine gelbe, in kochendem Alkohol oder Aether wenig lösliche Substanz, welche sich daraus in gelben, krystallinischen Flocken

abscheidet. Aus Salpetersäure krystallisirt diese Substanz noch leichter in gelben Nadeln.

Die Zusammensetzung derselben ist:

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	59,2	58,8
H_9	9	3,7	3,6
N_3	42	17,3	16,5
O_6	48	19,8	„
	243.		

Es ist dies also die Nitroverbindung des Azoxibenzids: $C_{24}\ H_9\ (NO_4)\ N_2\ O_2$.

Brom scheint sich gegen Azoxibenzid ähnlich wie die Salpetersäure zu verhalten. Man erhält eine gelbliche, in Alkohol wenig lösliche Substanz, welche leicht schmilzt und beim Erkalten in krystallinischen Warzen erstarrt. Eine von uns analysirte Probe enthielt 46,7 pC. Kohlenstoff, 2,7 pC. Wasserstoff und 31,9 pC. Brom. Das gebromte Azoxibenzid sollte 51,9 pC. Kohlenstoff, 3,2 pC. Wasserstoff und 28,8 pC. Brom enthalten. Man sieht hiernach, dafs mehr als 1 Aeq. Brom eingetreten ist. Die geringe Löslichkeit des Stoffes liefs eine weitere Reinigung nicht zu.

Die Nitroverbindung des Azoxibenzids wird von warmer, alkoholischer Kalilösung leicht mit rothbrauner Farbe gelöst. Durch Verdünnen mit Wasser erhält man ein gelblich-rothes Pulver. Man wäscht es mit Alkohol, trocknet es und löst es in kochendem Terpentinöl auf; beim Erkalten scheidet sich sogleich ein orangerothes, krystallinisches Pulver aus, welches man auf dem Filter mit Aether auswäscht. Dieser Körper ist in Alkohol und Aether fast unlöslich. In der Wärme zersetzt er sich.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung: Kohlenstoff 70,1, Wasserstoff 4,5, Stickstoff 17,5, welche mit der Formel: $C_{48}\ H_{18}\ N_3\ O_4$ übereinstimmt. Die analysirte Probe entwickelte

indessen beim Erwärmen einen Geruch nach Terpentinöl, so dafs wir die gefundene Zusammensetzung nicht für genau halten können. Wir glauben, dafs die Reaction derjenigen analog ist, welche bei der Umwandlung von Nitrobenzid in Azoxibenzid stattfindet, und geben daher dem neuen Stoff die Formel: C_{24} H_8 N_2 O_2, welche in 100 Theilen verlangt: 68,2 Kohlenstoff, 4,2 Wasserstoff, 19,9 Stickstoff und 7,7 Sauerstoff.

Einwirkung der Salpetersäure auf Azobenzid.

Salpetersäure liefert mit Azobenzid zwei Substitutionsproducte, nämlich:

Nitroazobenzid C_{12} H_8 (NO_4) N_2

und Binitroazobenzid C_{12} H_8 $(NO_4)_2$ N_2.

Um erstere Verbindung zu erhalten, gießt man auf einige Gramme Azobenzid rauchende Salpetersäure, erwärmt gelinde, bis eine Einwirkung stattfindet und läfst erkalten. Die Nitroverbindung krystallisirt beim Erkalten zu einer aus rothen Nadeln bestehenden Masse. Man gießt die Säure ab, wäscht zuerst mit gewöhnlicher Salpetersäure, hierauf mit etwas Wasser ab, kocht mit Alkohol und gießt denselben ab; beim Erkalten scheiden sich aus dem Alkohol kleine Nadeln ab, die etwas blättchenartig sind. Man wirft sie auf ein Filter und wäscht sie zur Entfernung einer ölartigen Substanz mit etwas Alkohol und Aether ab.

Das Nitroazobenzid besitzt eine blafs orangegelbe Farbe; es schmilzt zu einer beim Erkalten krystallisirenden Flüssigkeit. Es ist in Alkohol weniger löslich, als das Azobenzid, aber leichter als die Binitroverbindung; auch schmilzt es leichter als letztere.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist:

	berechnet		gefunden
C_{24}	144	63,4	62,5
H_8	9	3,9	3,9
N_3	42	18,5	18,1
O_4	32	14,2	»
	227	100,0.	

Um das Binitroazobenzid zu erhalten, behandelt man Azobenzid mit rauchender Salpetersäure einige Minuten lang in der Wärme. Beim Erkalten scheidet sich die gelöst gewesene Binitroverbindung in rothen Nadeln aus. Man giefst die Säure ab, wäscht sie mit Salpetersäure, hierauf mit Wasser und endlich mit Aether aus. Nach dem Auflösen in kochendem Alkohol krystallisirt sie beim Erkalten in kleinen orangenen Nadeln; besser krystallisirt erhält man sie aus rauchender Salpetersäure. In der Wärme geschmolzen, bildet sie eine blutrothe Flüssigkeit, welche beim Erkalten in Nadeln krystallisirt. In Alkohol und in Aether ist sie wenig löslich.

Ihre Formel ist : C_{24} H_8 N_4 O_8; diese verlangt in 100 Theilen : 52,9 Kohlenstoff und 2,9 Wasserstoff. Gefunden wurde 52,4 Kohlenstoff und 2,9 Wasserstoff.

Ueberführung des vorhergehenden Stoffes in ein Alkaloïd.

Uebergiefst man Binitroazobenzid mit Alkohol und Schwefelammonium, kocht und verjagt den Alkohol zum Theil, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Salzsäure, so schlägt sich auf Zusatz von Ammoniak aus der warmen filtrirten Lösung das Alkaloïd in krystallisirtem Zustand nieder. Man krystallisirt es aus Aether um. Auch kann man es durch Uebergiefsen mit Schwefelsäure reinigen; es entsteht ein in kaltem Wasser unlösliches schwefelsaures Salz, das man mit Wasser und mit Alkohol abwäscht und endlich kochend in mit Salzsäure versetztem Wasser löst und daraus durch Ammoniak niederschlägt.

Das neue Alkaloïd, welches wir *Diphenin* nennen, ist gelb gefärbt. Salpetersäure und Salzsäure löse es mit rother Farbe. Die salzsaure Lösung giebt einen schön karminrothen Niederschlag mit Platinchlorid.

Die Zusammensetzung der Base und des Platinsalzes ist:

Diphenin:	berechnet		gefunden
C_{24}	144	67,9	67,0
H_{12}	12	5,7	5,8
N_4	56	26,4	»
	212	100,0.	

Platindoppelsalz:	berechnet		gefunden
C_{24}	144	»	»
H_{14}	14	»	»
N_4	56	9,0	9,4
Cl_6	213	»	»
Pt_2	198	31,6	30,5
	625.		

Das Platindoppelsalz ist hiernach eine saure Verbindung, wenn man die Formel des Alkaloïds nicht halbirt, was uns wegen der Entstehung desselben aus Binitroazobenzid nicht zulässig erscheint.

Das Diphenin enthält zwei Aeq. Stickstoff mehr als das Benzidin von Zinin. Wir haben gefunden, dafs letzteres Alkaloïd auch aus Azoxibenzid durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff entsteht.

Ueber die Phenide, eine neue Klasse von organischen Verbindungen;

von *A. Laurent* und *C. Gerhardt* *).

Bensophenid. In der Kälte wirken Chlorbenzoyl und Phenol, wenn man sie zusammenbringt, nicht auf einander; erwärmt man aber gelinde, so entweicht Salzsäure. Man unterhält die Wärme

*) Auszug aus Compt. rend. par Laurent et Gerhardt 1849, p. 429.

und setzt so lange Chlorbenzoyl zu, als man noch eine Einwirkung bemerkt. Beim Erkalten erstarrt das Product zu einer krystallinischen Masse, die man mit Aetherweingeist behandelt, woraus beim freiwilligen Verdunsten sich Nadeln von Benzophenid abscheiden. Gewöhnlich fällt zuerst eine ölartige Flüssigkeit nieder, die Benzoëäther, nebst etwas Benzophenid zu seyn scheint und welche aus dem überschüssigen Chlorbenzoyl durch die Einwirkung des Alkohols entstanden ist.

Das Benzophenid krystallisirt in Prismen von etwa 80°, die zugespitzt, uneben, farblos, hart und sehr glänzend sind. Es schmilzt bei 66° und erstarrt beim Erkalten zu einer strahlenförmigen Masse. In höherer Temperatur siedet es und scheint ohne Zersetzung überzugehen. Die Zusammensetzung desselben ist : C_{26} H_{10} O_4.

	berechnet		gefunden
C_{26}	156	78,7	78,4
H_{10}	10	5,0	5,0
O_4	32	16,3	„
	198	100,0.	

Die Entstehung desselben wird durch die Gleichung :

C_{14} H_5 Cl O_2 + C_{12} H_6 O_2 = C_{26} H_{10} O_4 + H Cl

dargestellt.

Das Benzophenid ist in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich und in Aether leicht löslich; aus der alkoholischen Lösung fällt Wasser weifse Flocken.

In kochendem Ammoniak ist es unlöslich und schwimmt als Oelschichte darüber, welche beim Erkalten niederfällt und fest wird. Auch in kochender Kalilauge löst es sich nicht; aber beim Erhitzen mit trocknem Kalihydrat verbindet es sich damit. Setzt man Wasser hinzu, so scheiden Säuren Phenol und Benzoësäure ab.

Concentrirte Schwefelsäure übt auf Benzophenid eine ähnliche Wirkung aus; in der Kälte entsteht eine Lösung, aus

welcher Wasser krystallinische Flocken fällt, welche sauer sind, in Ammoniak sich vollständig lösen und in gelinder Wärme sublimiren; sie verhalten sich also wie Benzoësäure. Neutralisirt man die schwefelsaure Lösung mit Kreide und zieht mit Alkohol aus, so erhält man ein lösliches Kalksalz, welches bei der Destillation ein die Eigenschaften des Phenols besitzendes Oel liefert. Concentrirte Schwefelsäure spaltet demnach das Benzophenid in Benzoësäure und Phenolschwefelsäure.

Kochende Salzsäure hat keine bemerkliche Wirkung auf Benzophenid. Concentrirte Salpetersäure färbt Benzophenid beim Kochen gelb; die Masse schmilzt, aber man bemerkt kaum rothe Dämpfe. Brom dagegen greift es unter Entwickelung von Bromwasserstoff an; die neu entstandene Verbindung bildet leicht schmelzbare, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Nadeln, welche von Wasser nicht aufgenommen werden. Die der Analyse unterworfene Substanz zeigte sich als ein Gemenge eines Substitutionsproductes mit unverändertem Benzophenid.

Binitrobenzophenid. Man vertheilt Nitrophenessäure in Chlorbenzoyl, so dafs die Krystalle vollständig von der ölartigen Flüssigkeit benetzt werden und erhitzt hierauf gelinde, so lange sich noch Salzsäure entwickelt. Zu lange darf man nicht erhitzen, weil sonst das Product verändert wird. Hierauf behandelt man es mit verdünntem und kochendem Ammoniak, um die etwa unveränderte Säure auszuziehen. Man wäscht mit kaltem Alkohol ab und krystallisirt aus kochendem Alkohol um.

Das Binitrobenzophenid scheidet sich hierauf in gelbgefärbten, rhombischen Blättchen ab. In Wasser ist es unlöslich und fast unlöslich in kochendem Alkohol. In Aether ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich.

Die Zusammensetzung des Binitrobenzophenids ist :

	berechnet		gefunden
C_{26}	156	54,5	54,1
H_8	8	2,7	2,7
N_2	28	»	»
O_{12}	96	»	»
	288.		

Kochendes Kali löst das Binitrobenzophenid zum Theil unter gelber Färbung auf.

Trinitrobenzophenid. Man verfährt wie bei der Darstellung des vorhergehenden Körpers, nur wendet man Pikrinsäure an. Man behandelt das Product in der Kälte mit Alkohol, bis dieser fast farblos abfliefst und löst hierauf in kochendem Alkohol auf.

Das Trinitrobenzophenid scheidet sich hierauf fast sogleich in goldgelben, sehr glänzenden, rhombischen Blättchen aus, welche in kaltem Alkohol noch schwerer löslich sind, als das Binitrobenzophenid.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ist :

	berechnet		gefunden
C_{26}	156	46,8	46,6
H_7	7	2,1	2,1
N_3	42	»	»
O_{16}	128	»	»
	333.		

Das Trinitrobenzophenid schmilzt in der Wärme und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Bei stärkerem Erhitzen färbt es sich dunkler und verpufft wie die Nitrokörper. In kochendem Wasser ist es unlöslich, in kaltem Aether sehr wenig löslich, und etwas mehr in der Wärme.

Beim Kochen mit Ammoniak färbt sich das Trinitrobenzophenid wohl gelb, aber der gröfste Theil davon wird nicht angegriffen. Kochende Kalilauge löst es mit tief gelblich-rother Farbe auf; Säuren entfärben die Lösung unter Abscheidung von krystallinischen Flocken.

Chlorphenyl. Beim Zusammenbringen von Phosphorchlorid mit Phenol findet sogleich eine Entwickelung von Salzsäure und Phosphoroxychlorid statt. Man erhält eine fast geruchlose, dicke und schwere Flüssigkeit. Sie destillirt erst bei hoher Temperatur und zersetzt sich dabei zum grofsen Theil.

In der Kälte löst sich dieser Körper nicht in Kali auf, beim Erwärmen entsteht eine lebhafte Einwirkung, worauf Säuren aus der Lösung Phenol mit allen seinen Eigenschaften abscheiden.

Die Analyse der mit Wasser und Kali gewaschenen, hierauf rectificirten Substanz ergab 67,2 pC. Kohlenstoff und 5,2 Wasserstoff in 100 Theilen; aber durch Wasser und schneller durch Kali erleidet die Verbindung allmählig eine Zersetzung, wobei Phenol wieder auftritt. Nach dem Vorhergehenden ist es klar, dafs das Product Chlorphenyl ist und die Formel : $C_{12} H_5 Cl$ besitzt. Die Entstehung desselben wird durch die Gleichung :

$$C_{12} H_6 O_2 + P Cl_5 = C_{12} H_5 Cl + H Cl + P Cl_3 O_2$$

ausgedrückt, welche mit den Versuchen von Cahours *) über die Einwirkung von Phosphorchlorid auf organische Substanzen in Einklang steht. Die Zersetzung durch Kali ist ausgedrückt durch :

$$C_{12} H_5 Cl + KO, HO = K Cl + C_{12} H_6 O_2.$$

Phosphorchlorid greift in der Wärme die *Nitrophenessäure* unter Entwickelung von Salzsäure und Phosphorchlorid an. Das in der Wärme flüssige Product setzt beim Erkalten das überschüssige Phosphorchlorid in Krystallen ab, auf welchen ein gelbliches Oel schwimmt, das in Wasser, ohne sich zu lösen, untersinkt. Nach einigen Tagen erstarrte dieses Oel; die Krystalle wurden mit kaltem Alkohol abgewaschen, worin sie wenig löslich sind. Die Lösung derselben in kochendem Alkohol wurde beim Erkalten milchig und schied ein gelbliches Oel ab, welches nach einigen Stunden gleichfalls zu Nadeln erstarrte.

---

*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 39.

Es scheint uns klar, dafs dieser Körper das Binitrophenylchlorür ist.

Wir haben gefunden, dafs Salicylbromür und Naphtalinchlorür sich nicht mit Phenol vereinigen.

Vorläufiger Bericht über die Wirkung der Salpetersäure auf organische Alkalien;

von *Thomas Anderson*,
Dr. med., Lehrer der Chemie in Edinburgh.

Im Verlaufe meiner Untersuchung des *Codeïns*, worüber ich vor Kurzem der Königlichen Gesellschaft in Edinburgh Bericht erstattete und deren Ergebnifs im nächsten Hefte der Abhandlungen dieser Gesellschaft veröffentlicht werden wird, ist meine Aufmerksamkeit auf die folgenden, mit der Wirkung der Salpetersäure auf diese Substanz zusammenhängenden Erscheinungen gelenkt worden, und eine genauere Prüfung hat bewiesen, dafs dieselben allen organischen Basen, wenigstens so weit ich sie untersucht habe, eigenthümlich sind. Erhitzt man *Codeïn* mit sehr verdünnter Salpetersäure, so erhält man als Substitutionsproduct die Base *Nitrocodeïn*; nimmt man dagegen eine ziemlich starke Säure, so entsteht eine sehr heftige, von der Entwicklung salpetriger Dämpfe begleitete Reaction. Zusatz von Wasser schlägt sodann aus der nun orange gefärbten Lösung eine schwer lösliche harzartige Säure nieder. Läfst man die Salpetersäure im Wasserbade verdampfen, so bleibt die neue Säure in Gestalt einer porösen gelben Masse zurück, die in Alkohol leicht löslich ist und durch Wasser aus dieser Lösung gefällt wird. Ich habe die Analyse dieser Substanz noch nicht vollendet, die Resultate

derselben deuten jedoch auf eine Formel, die sich aus der Formel für *Codein* durch Substitution von NO_4 und Hinzufügung einiger Aequivalente Sauerstoff ableiten läfst. Mit Wasser vermischt und mit Kalilösung behandelt, löst sich dieselbe mit dunkelrother Farbe und liefert beim Kochen eine stark riechende flüchtige Base, die durch Destillation im Wasser der Vorlage aufgelöst erhalten wird. Die übergehende Flüssigkeit besitzt einen stechenden, stinkenden Geruch. Hält man über dieselbe einen mit Salzsäure benetzten Glasstab, so bilden sich weifse Dämpfe; geröthetes Lackmuspapier erhält sogleich seine blaue Farbe wieder. Die mit Salzsäure gesättigte und im Wasserbade verdampfte Lösung liefert ein sehr krystallisches, in absolutem Alkohol leicht lösliches Salz, woraus Zweifach-Chlorplatin eine Verbindung von schön gelber Farbe niederschlägt. Das so erhaltene Salz gab bei der Analyse der Formel: C_2H_5N, H Cl, Pt Cl_2 entsprechende Resultate und die Base ist folglich das *Methylamin* von Wurtz, dessen Bildung beim Behandeln des *Codeins* mit Kalikalk oder Natronkalk ich schon in der oben erwähnten Abhandlung nachgewiesen hatte. Diese Base scheint das einzige Product der Einwirkung des Kali's auf die gelbe Säure zu seyn. Ich habe gezeigt, dafs unter dem Einflusse von Natronkalk aufser *Ammoniak* noch zugleich zwei andere Basen entstehen, nämlich: *Propylamin* *) C_6H_9N und *Methylamin*. Allem Anschein nach besteht also eine gewisse Analogie zwischen der Wirkungsweise von Natronkalk und der von Salpetersäure mit nachfolgendem Kali. Da ich hoffe, im Verlaufe meiner Untersuchungen über diesen Punkt mehr Aufklärung zu gewinnen, so enthalte ich mich jetzt weiterer Bemerkungen darüber.

---

*) Ich erlaube mir, hier zu bemerken, dafs meine Untersuchungen über die Einwirkung von Natronkalk auf *Codein* schon beendigt waren, als mir Herrn Wertheim's Bericht in dem Februarheft der Annalen zu Gesicht kam.

Narcotin liefert mit Salpetersäure verschiedenartige, von der Stärke der angewandten Säure bedingte Producte.

Wirkt verdünnte Säure bei niedriger Temperatur ein, so erhält man eine Reihe abgeleiteter Basen, derer Untersuchung mir noch bevorsteht; mit stärkerer Säure dagegen eine gelbe harzartige Säure. Diese liefert mit Kalilösung eine flüchtige Base; die Analyse ihres Platinsalzes gab dem *Methylamin* entsprechende Resultate.

Morphin und *Strychnin* auf ähnliche Weise behandelt geben gleichfalls eine Reihe flüchtiger Basen, mit deren Untersuchung ich mich gegenwärtig beschäftige.

Piperin wird von Salpetersäure heftig angegriffen; dabei entwickeln sich reichlich salpetrige Dämpfe und ein eigenthümlicher, dem Bittermandelöl ähnlicher Geruch. Es bildet sich zugleich ein braunes Harz, das zum Theil auf der Oberfläche schwimmt, zum Theil im Ueberschufs der Salpetersäure gelöst bleibt, durch Zusatz von Wasser aber daraus gefällt wird. Verdampft man den Säureüberschufs im Wasserbade, so setzt sich eine braune Substanz ab, die sich in Kali mit prachtvoll blutrother Farbe löst und beim Kochen eine flüchtige, eigenthümlich aromatisch riechende Base entwickelt. Salzsäure bildet damit ein schönes, aus Alkohol in Zoll langen Nadeln leicht krystallisirendes Salz.

Erwärmt man *Nicotin* mit Salpetersäure, so erfolgt starke Entwicklung rother Dämpfe. Uebersättigt man nach beendeter Reaction die Flüssigkeit mit Kali, so erhält man eine flüchtige Base, die *Aethylamin* zu seyn scheint, jedoch ist meine Untersuchung noch nicht vollständig genug, um darüber entscheiden zu können.

Die hier beschriebenen Reactionen sind aufserordentlich merkwürdig und dürften vielleicht wichtigen Aufschlufs über die Constitution der organischen Basen geben. Ich beabsichtige daher, diesen Gegenstand nach allen Seiten hin zu verfolgen und hoffe, bald einen ausführlichen Bericht über die Ergebnisse

meiner Untersuchungen sowohl in Bezug auf die oben genannten Basen, als auch in Bezug auf diejenigen veröffentlichen zu können, mit deren Untersuchung ich mich gegenwärtig beschäftige.

Ueber die Magnetisirung von Eisenstäben durch den galvanischen Strom;

von *Buff* und *Zamminer*.

Die Wirksamkeit der Electromagnete in die Ferne, z. B. die Kraft, womit sie eine Magnetnadel aus ihrer natürlichen Ruhelage ablenken, ändert sich bekanntlich mit der Stärke des electrischen Stroms, welcher den Eisenkern des Electromagnets umkreist. Für das Gesetz dieser Abhängigkeit haben Jakobi und Lenz *) folgenden einfachen Ausdruck gegeben: *Das magnetische Moment des im weichen Eisen durch den electrischen Strom entwickelten Magnetismus verhält sich unter übrigens gleichen Bedingungen wie die Stärke des Stroms.*

Die Beobachtungen, aus welchen dieses Gesetz zuerst gefolgert wurde, datiren aus einer Zeit (1838), da beständige electrische Ketten noch unbekannt waren und das Messen der Ströme mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft war; auch beziehen sie sich durchgängig auf Ströme von geringer Intensität. Bei Anwendung starker Ströme konnte möglicher Weise ein anderes Verhältnifs eintreten. Schon vor mehreren Jahren hat defshalb Buff zur Aufklärung dieser Frage einige Versuche mit starken Strömen angestellt. Sie führten zu einer so vollkommenen Bestätigung des obigen Gesetzes, dafs er eine ausführliche Mit-

*) Pogg. Ann. XLVII, 233.

theilung seiner Arbeit für überflüssig hielt und sich begnügte, nur gelegentlich sein Verfahren zu beschreiben und das Hauptresultat anzuführen *).

Neuerdings hat Müller in Freiburg **) ganz nach demselben Verfahren eine Versuchsreihe ausgeführt, ist aber dabei zu Resultaten gekommen, die von den vorerwähnten so auffallend abweichen, dafs, wenn sie als richtigere Ausdrücke für die Abhängigkeit des Electromagnetismus von der Stromstärke gelten könnten, an eine Proportionalität zwischen beiden nicht mehr zu denken wäre. In der That verwirft der Verfasser das von Lenz und Jakobi gegebene Gesetz und zieht aus seinen Versuchen den Schlufs : dafs das Verhältnifs der magnetischen Entwicklung zu der Stromstärke mit der Zunahme der letzteren sehr auffallend abnehme und dafs es für jeden Eisenstab ein absolutes Maximum des Electromagnetismus gebe.

Diese Folgerung war uns um so unerwarteter, da wir, seit einiger Zeit mit Untersuchungen über die Frage beschäftigt : unter welchen Bedingungen ein Electromagnet die gröfste Wirksamkeit auf Nadeln bei sehr geringer Entfernung erlange; öfter Gelegenheit hatten, das oben erwähnte Gesetz zu prüfen und bestätigt zu finden. Wir sind dadurch veranlafst worden, dasselbe einer neuen Prüfung in möglichst grofsem Umfange der Stromkräfte zu unterwerfen.

In der Methode haben wir nichts geändert und haben demnach den Strom gleichzeitig durch den Ring einer Tangentenbussole und durch ein Drahtgewinde geleitet, welches einen Eisenkern umgab. Letzterer war in der Umgebung einer kleinen Magnetnadel, in wagerechter Lage so aufgestellt, dafs seine verlängerte Axe in den Mittelpunct der Nadel traf und auf ihrem

*) Grundzüge der Physik S. 393.

**) Pogg. Ann. LXXIX, 337.

Meridian senkrecht stand. Beide Nadeln befanden sich übrigens weit genug auseinander, um jede merkliche wechselseitige Einwirkung zu verhindern. Die Stärke des Stroms konnte mit Hülfe eines Wheatstone'schen Stromregulators innerhalb weiter Gränzen gewechselt werden und wurde in jedem Falle an der Tangentenbussole gemessen. Jede Aenderung dieser Stärke mufste eine Aenderung in der Wirksamkeit des Electromagnets auf die ihm benachbarte Nadel zur Folge haben. Waren nun beide Wirkungen proportional und bezeichnet man mit φ und φ' die zusammengehörigen Ablenkungen beider Magnetnadeln, so mufste $\frac{\text{tng } \varphi}{\text{tng } \varphi'}$ für dieselbe Versuchsreihe eine beständige Gröfse seyn.

Müller nimmt als Einheit der Stromstärke einen Strom, durch welchen in der Minute 1 CC. Knallgas gebildet werden kann. Um die von ihm benutzten Stromkräfte auf diese Einheit zu beziehen, müssen die Tangenten der an seiner Bussole beobachteten Ablenkungen mit 70 multiplicirt werden. Seine kleinsten Stromstärken betragen 3,7 (d. h. 3,7 CC. Knallgas pro Minute), die gröfsten 63,5. Sie schwanken also im Verhältnifs von 1 : 17.

Seine Eisenstäbe hatten 560mm Länge und waren der ganzen Länge nach mit Drahtwindungen umgeben. Die Anzahl Windungen auf je 10mm Länge des Stabs betrug bei einem Theile der Versuche bis zu 16, in den meisten aber nicht über 8.

Die magnetisch zersetzende Kraft steht annähernd im zusammengesetzten Verhältnisse der Stromstärke und der Zahl der Windungen, welche auf dieselbe Eisenmasse einwirken. Die gröfste magnetisirende Kraft, welche Müller anwendete, entsprach der Stromstärke 35,5 (seine Einheit zu Grunde gelegt) bei 16 Windungen auf je 10mm Länge des Eisenkerns, und überstieg also in keinem Falle die Zahl 568.

Eisenkerne von so bedeutender Länge, wie die von Müller benutzten, sind schwer ganz frei von Coërcitivkraft zu erlangen. Wir haben defshalb kürzere vorgezogen. Die äufsere, durch

das Schmieden gewöhnlich etwas gehärtete Oberfläche war bei allen abgedreht und überhaupt hatten wir möglichst gesorgt, uns gutes weiches Eisen zu verschaffen. Gleichwohl erhielt sich keiner der von uns gebrauchten Stäbe auf die Dauer absolut frei von bleibendem Magnetismus. Doch waren diese bleibend magnetischen Wirkungen bei den vier im Folgenden näher bezeichneten Stäben sehr gering und überstiegen bei 600 Millimeter Abstand ihrer Vorderfläche von der Nadel selten einige Zehntheile eines Grades.

Unter den erwähnten vier Eisencylindern hat :

Nr. I.	108mm	Länge	und	55mm	Durchmesser
Nr. II.	131 „	„	„	38 „	„
Nr. III.	131 „	„	„	19 „	„
Nr. IV.	200 „	„	„	9 „	„

Das zu Nr. I. gehörige Drahtgewinde war 86mm lang und bestand aus 90 Windungen. Es kommen also 8 Windungen auf je 10mm Länge. Die Dicke des Drahts betrug 4 Millimeter.

Für Nr. II. bis Nr. IV. wurde eine Spirale von 110mm Länge mit 560 Windungen benutzt. Hier kommen also fast 43 Windungen auf je 10mm Länge. Die Dicke des Drahts betrug 2 Millimeter.

Die Tangentenbussole hat 2 Ringe. Je nachdem der kleinere oder der gröfsere gebraucht wurde, mufsten die Tangenten der Ablenkungen, um sie auf die von Müller gewählte Einheit zu beziehen, mit 31,62 oder mit 63,24 multiplicirt werden.

Um endlich die angewendeten magnetisch zersetzenden Kräfte auf dieselbe Einheit zurückzuführen, mufsten die gefundenen Stromkräfte noch mit 8 oder beziehungsweise mit 43 multiplicirt werden.

Ein Blick auf die folgenden Tabellen zeigt, dafs die von uns in Anwendung gebrachten magnetisirenden Kräfte diejenigen, welche Müller benutzt hat, nicht nur an absolutem Werthe bedeutend übersteigen, sondern auch in gröfserem Spielraume

der Verschiedenheit in Thätigkeit gesetzt worden sind. Die geringste Stromstärke war 3,3, die gröfste 231,6.

Die als Ueberschriften der einzelnen Spalten der Tabellen gewählten Zeichen haben folgende Bedeutung:

φ bedeutet die an der Tangentenbussole beobachteten Ablenkungen.

φ' die durch den Electromagnet aus der Ferne bewirkten Ablenkungen.

φ'' die durch die Spirale allein bewirkten Ablenkungen.

Die in den Spalten φ' und φ'' aufgeführten Zahlen sind nicht die direct gefundenen, sondern die Mittelwerthe aus den rechts und links von der Ruhelage der Nadel beobachteten Ablenkungen.

K die berechneten magnetisirenden Kräfte.

ψ die durch den Eisenkern allein, während seines magnetischen Zustandes bewirkte Ablenkung.

Alles Uebrige ist ohne Erklärung verständlich.

Eisenkern Nr. II. 43 Windungen auf 10mm Länge. Abstand der Vorderfläche des Stabes von der Nadel = 780mm.

φ	K *)	φ'	φ''	tg φ'' berechn.	$\frac{\text{tg } \varphi'}{\text{tg } \varphi''} = \text{tg } \psi$	$\frac{\text{tng } \psi}{\text{tg } \varphi}$	ψ beobachtet	ψ berechn.	Diff.
6°	143	4,3	—	0,01270	0,06249	0,59455	3°,55	3°,25	+0°,3
7°	167	4,8	—	0,01484	0,06913	0,56303	3°,95	3°,75	+0°,2
10°	239,7	6,65	—	0,02131	0,09528	0,54047	5°,45	5°,4	+0°,05
15°	364,3	10,15	—	0,03238	0,14665	0,54731	8°,35	8°,15	+0°,2
20°	494	13,3	2,5	0,04398	0,19241	0,52864	10°,9	11°,0	−0°,1
25°	634,1	17,1	3,15	0,05634	0,25162	0,53961	14°,1	14°,0	+0°,1
30°	785	20,5	4,0	0,06976	0,30446	0,52734	16°,95	17°,2	−0°,25
35°	952	24,4	—	0,08461	0,36936	0,52750	20°,25	20°,55	−0°,3
40°	1141	28,9	5,95	0,10139	0,45064	0,53706	24°,25	24°,4	−0°,2

Mittel = 0,53542 **).

*) Die magnetisirenden Kräfte K wurden nach der Formel: $K = 43 \cdot 31{,}62 \cdot \text{tg } \varphi$ berechnet.

**) Das Mittel aus den Quotienten ist mit Ausschluss der beiden ersten berechnet.

Eisenkern Nr. III. 43 Windungen auf 10mm Länge.
Abstand der Vorderfläche des Stabes von der Nadel = 600mm.

φ	K	φ'	φ''	tg φ'' berechn.	$\frac{\text{tg } \varphi'}{\text{tg } \varphi''} = \text{tg } \psi$	$\frac{\text{tg } \psi}{\text{tg } \varphi}$	ψ beobachtet	ψ berechn.	Diff.
48°	1510	29°,8	—	0,15629	0,41642	0,3749	22°,6	22°,0	+ 0°,6
40°	1141	23°,05	6°,8	0,11809	0,30742	0,3664	17°,1	16°,95	+ 0°,15
30°	785	16°,00	4°,6	0,08125	0,20455	0,3543	11°,55	11°,85	− 0°,3
20°	495	10°,3	—	0,05122	0,13051	0,35855	7°,45	7°,55	− 0°,1

Eisenkern Nr. IV. 43 Windungen auf 10mm Länge.
Abstand der Vorderfläche von der Nadel = 600mm.

φ	φ'	$\frac{\text{tg } \varphi'}{\text{tg } \varphi}$	φ' berechnet	Diff.
4°	1°,85	0,4619	2°,0	− 0°,15
7°	3°,6	0,5124	3°,55	+ 0°,05
16°	8°,5	0,5212	8°,3	+ 0°,2
24°	13°,0	0,5185	12°,7	+ 0°,3
32°	17°,02	0,4898	17°,6	− 0°,58
40°	22°,5	0,4937	23°,05	− 0°,55
	Mittel	0,5071 *).		

*) Das Mittel ist mit Ausschluss des ersten, offenbar fehlerhaften Quotienten berechnet.

In der nachfolgenden Tabelle ist das Mittel aus den Quotienten $\frac{\text{tg } \psi}{\text{tg } \varphi}$ für die sieben ersten, von dem Mittel dieser Quotienten für die sieben letzten Beobachtungen gesondert berechnet und aus diesen Mitteln sind dann die berechneten Werthe von ψ gefunden.

Eisenkern Nr. I. 8 Windungen auf 10mm Länge.

Abstand der Vorderfläche des Stabes von der Nadel = 780mm.

φ		K	φ	φ''	$\operatorname{tg}\varphi''$ berechnet	$\operatorname{tg}\varphi - \operatorname{tg}\varphi' = \operatorname{tg}\psi$	$\frac{\operatorname{tg}\psi}{\operatorname{tg}\varphi}$	ψ beobachtet	ψ berechnet	Diff.
21°,1	82°,25 *)	1854,6	36°,1	12°,2	0,21621	0,51300	6979	27°,15	27°,1	+ 0°,05
20°,25	81°,9 *)	1773	35°,3	11°,9	0,21073	0,49731	7080	26°,45	26°,1	+ 0°,35
19°,2	81°,4 *)	1675	33°,75	11°,1	0,19600	0,47218	7149	25°,3	24°,8	+ 0°,5
17°,4	80°,45 *)	1506	30°,4	9°,9	0,17453	0,41217	6935	22°,4	22°,55	— 0°,15
13°,8	77°,9 *)	1176	24°,7	7°,7	0,13500	0,32495	6966	18°,0	18°,0	0°,00
9°,0	71°,6 *)	762	16°,55	5°,0	0,08837	0,20879	6950	11°,8	11°,85	— 0°,05
5°,0	59°,0 *)	416	9°,15	2°,8	0,04920	0,11187	6740	6°,4	6°,55	— 0°,15
—	60°	438	9°,45	—	0,05120	0,11525	6654	6°,6	6°,45	+ 0°,15
—	59°	416	9°,15	—	0,04920	0,11187	6740	6°,4	6°,2	+ 0°,2
—	57°,5	397	8°,5	—	0,04640	0,10305	6565	5°,9	5°,85	+ 0°,05
—	40°	212	4°,5	—	0,02479	0,05391	6425	3°,1	3°,15	— 0°,05
—	30°	146	3°,0	—	0,01707	0,03534	6121	2°,0	2°,15	— 0°,15
—	20°	92	1°,95	—	0,01076	0,02329	6399	1°,35	1°,35	0°,00
—	9°	40	0°,9	—	0,00468	0,01103	6806	0°,65	0°,6	+ 0°,05

*) Diese Zahlen wurden aus den nebenstehenden unmittelbaren Ablesungen an der Tangentenbussole, durch welche ein Zweigstrom von beiläufig 19mal geringerer Stärke ging, als durch die Spirale, berechnet. — Die Berechnung der magnetisirenden Kräfte K geschah nach der Formel : $K = 8 \cdot 31{,}62 \operatorname{tg}\varphi$.

Die aus der Beobachtung hervorgegangenen Werthe von ψ sind dadurch bestimmt worden, dafs man tng φ'' von tng φ' abzog und den dem Unterschiede zugehörigen Winkel in den Tangententafeln aufsuchte. Den berechneten Werthen von ψ war die Annahme zu Grunde gelegt, dafs das Verhältnifs $\frac{\text{tng } \psi}{\text{tng } \varphi}$ unter übrigens gleichen Umständen eine constante Zahl sey. Die geringe oder doch jedenfalls regellose Verschiedenheit der beobachteten und berechneten Werthe von ψ rechtfertigt diese Annahme und bestätigt also das von Lenz und Jakobi angegebene Gesetz, wenigstens für den Fall, wenn die Eisenkerne von gutem, weichem Schmiedeisen verfertigt und frei von Coërcitivkraft sind.

Woher aber nun die nach Müller's Erfahrungen so auffallenden Abweichungen? Es ist kaum möglich, hierüber mit Sicherheit Rechenschaft zu geben, so lange das Detail seiner Versuche, welches in seiner Abhandlung fehlt, nicht beschrieben worden ist. Doch glauben wir uns zu der Vermuthung berechtigt, dafs der Grund theils in der unvollkommenen Weichheit seiner Eisenstäbe, theils in der Art, wie die Versuche angestellt wurden, gelegen hat.

Seine Eisencylinder waren sehr lang und nicht weiter abgedreht; also wahrscheinlich nicht ganz frei von Coërcitivkraft. Wir verschafften uns ein aus weichem Eisen gezogenes Rohr mit rauher Oberfläche von 500mm Länge und 46mm Dicke. Dasselbe wurde in 880mm Abstand seiner Vorderfläche von der Nadel aufgestellt und sein mittlerer Theil mit 180 Windungen eines 4mm dicken Drahts umgeben.

Dieser Stab behielt stets einen kleinen Theil des unmittelbar zuvor in ihm erregten Magnetismus zurück, und zwar abwechselnd im positiven und negativen Sinne, je nachdem der Strom in der einen oder andern Richtung den Eisenkern umkreiste.

Die in der folgenden Tabelle unter φ' enthaltenen Zahlen

sind, wie vorher, die jedesmaligen Mittelwerthe der durch beide Stromesrichtungen bewirkten Ablenkung der Nadel.

φ	φ'	φ''	tg φ'' berechnet	tg φ' — tg φ''	$\frac{\text{tg } \varphi' - \text{tg } \varphi''}{\text{tg } \varphi}$
20°	8°,5	—	0,00853	0,14092	0,3880
30°	14°,7	—	0,01353	0,24882	0,4310
40°	21°,8	—	0,01967	0,38030	0,4532
50°	29°,6	1°,6	0,02793	0,54015	0,4532
53°,25	33°,3	—	0,03139	0,62549	0,4670

Der dauernde Magnetismus schwankte zwichen 0°,4 und 1°,0.

Man ersieht aus der letzten Spalte dieser Tabelle, dafs der erzeugte Magnetismus der Stromstärke nicht ganz proportional geblieben war, sondern bei den stärkeren Strömen verhältnifsmäfsig, obschon nur sehr wenig zugenommen hatte.

Es mochte diefs daher rühren, weil die Coërcitivkraft des Stabs durch die stärkeren Ströme leichter überwunden wurde.

In Stäben, welche Coërcitivkraft besitzen, wird bekanntlich derjenige Antheil magnetischer Kraft, welchen sie bleibend annehmen oder doch am längsten zurückhalten können, durch wiederholte, immer in derselben Richtung thätige Einwirkung der magnetisirenden Kraft am vollständigsten entwickelt.

In den vorhergehenden Versuchen hatte man eine solche zunehmende Entwicklung durch den Wechsel in der Richtung des Stroms möglichst zu verhindern gesucht. In der folgenden Reihe ist diefs jedoch nicht geschehen. Wir liefsen den Strom immer in gleichem Sinne und ohne Unterbrechung um den Stab laufen und bestimmten die Wirkungen, mit den stärksten Ablenkungen anfangend.

φ	φ'	tg φ'' berechnet	tg φ' — tg φ''	$\frac{\text{tg } \varphi' - \text{tg } \varphi''}{\text{tg } \varphi}$
53°,25	33,3	0,03139	0,62549	0,4670
50°	29,7	0,02793	0,54246	0,4552
40°	23,2	0,01967	0,40893	0,4873
30°	17,5	0,01353	0,30177	0,5227
20°	12,0	0,00853	0,20403	0,5617
7°	5,2	0,00285	0,07816	0,6365
4°	4,0	0,00170	0,06823	0,9757

Der dauernde Magnetismus am Schlusse betrug 2°,1.

Die Resultate weichen von den vorhergehenden, wenn selbst bei gleicher Stromstärke, sehr merklich ab. Die magnetische Entwicklung scheint bei abnehmender Gröfse der magnetisirenden Kräfte verhältnifsmäfsig zuzunehmen. Die Vergleichung mit der vorhergehenden Reihe erklärt jedoch diese Abweichung von dem allgemeinen Gesetze aus der Trägheit, womit der im Eisen, wenn es Coërcitivkraft besitzt, erzeugte Magnetismus wieder verschwindet.

Wir können nun freilich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die ganz ähnlichen Abweichungen, welche Müller beobachtet hat, auf demselben Grunde beruhen. Da jedoch in seiner Abhandlung nirgends erwähnt ist, dafs er während des Gangs der Versuche den magnetischen Zustand des Stabes für sich geprüft, den Strom unterbrochen oder seine Richtung gewechselt habe, so darf man vermuthen, dafs er diese Vorsicht vernachlässigt hat. Gleichgültig dann, ob er mit starken oder schwachen Strömen die Versuchsreihe begonnen hat, bedurfte es nur, dafs der Strom, bevor er auf bestimmte Stärke regulirt worden war, mit gröfserer Stärke um den Eisenstab lief, um alle die Abweichungen von dem für weiches Eisen geltenden Gesetze zu erhalten, die er wirklich gefunden hat.

Wir haben derartige Abweichungen, bald in geringerem, bald in höherem Grade, stets wahrgenommen, wenn die gewählten Stäbe auch nur im geringsten Verhältnisse bleibenden Magnetismus annehmen konnten. Wir begnügen uns, nur noch die beiden folgenden Versuchsreihen mitzutheilen, aus welchen man erkennt, dafs ein und derselbe Eisenstab unter dem Einflusse des Stroms, je nach der Behandlungsart, eine in gröfserem Verhältnifs als die Stromstärke zunehmende oder in geringerem Verhältnifs abnehmende magnetische Thätigkeit annehmen kann.

Der Stab von schlechtem, ungehärtetem Stahl ist prismatisch, 310mm lang, 26mm breit und 11mm dick. Er war anfangs ganz unmagnetisch und wirkte in einem Abstande von 880mm

seiner Vorderfläche von der Nadel nicht merklich auf die letztere. Man umgab ihn mit der Spirale von 110mm Länge und 560 Windungen, und liefs in der ersten Versuchsreihe Ströme von allmählig zunehmender, in der zweiten Reihe von allmählig abnehmender Stärke auf ihn einwirken. Der bleibende Magnetismus (m) hatte sich beim Schlusse der ersten Reihe von Versuchen so weit verstärkt, dafs die Nadel um 5°,5 abgelenkt wurde.

φ	φ'	m	φ''	tg φ'' berechnet	$\frac{tg\varphi' - tg\varphi''}{tg\ \varphi}$	$\frac{tg\varphi' - tg\varphi''}{-tgm = tg\psi}$	$\frac{tg\ \psi}{tg\ \varphi}$
				Aufsteigende Reihe.			
2°,5	0°,5	—	—	0,00357	0,11815	—	—
4°	1°,05	—	—	0,00571	0,1805	—	—
7°	2°,05	—	—	0,01003	0,20505	—	—
20°	6°,1	—	1°,6	0,02974	0,2119	—	—
25°	8°,2	—	2°,3	0,03810	0,2273	—	—
30°	10°,95	—	2°,83	0,04717	0,2529	—	—
40°	18°,1	—	3°,5	0,06856	0,3078	—	—
50°	25°,4	—	5°,6	0,09737	0,3167	—	—
55°	29°,8	—	6°,6	0,11570	0,3200	—	—
57°	34°,5	—	7°,0	0,12278	0,3666	—	—
				Absteigende Reihe.			
57°	32°,6	5°,3	7°,0	0,12278	0,3356	0,42398	0,2753
55°	31°,8	4°,9	6°,6	0,11570	0,3531	0,41860	0,2931
50°	28°,5	5°,5	5°,7	0,09737	0,37355	0,34716	0,2913
45°	25°,2	5°,6	4°,55	0,08163	0,3889	0,29088	0,2909
40°	21°,95	5°,6	3°,9	0,06856	0,3986	0,23640	0,28175
30°	15°,5	—	2°,8	0,04717	0,39865	0,13210	0,2288
25°	14°,7	5°,8	—	0,03810	0,4809	0,12620	0,2706
20°	11°,2	—	—	0,02974	0,4623	0,07022	0,1929
15°	10°,05	5°,8	—	0,02189	0,5797	0,05729	0,2138
7°	7°,5	—	—	0,01003	0,9905	0,02357	0,1920
4°	6°,6	5°,7	—	0,00571	1,5729	0,01194	0,17075
2°,25	6°,2	5°,6	—	0,00321	2,6831	0,00737	0,18755

In der ersten Reihe nimmt die magnetisirende Kraft in gröfserem Verhältnifs zu, als die Stromstärke, in der zweiten Reihe vermindert sie sich in geringerem Verhältnifs. Diese Verminderung würde sich noch auffallender herausgestellt haben, wenn wir nicht den Strom nach jedem Versuche unterbrochen hätten,

um den jedesmaligen Werth des bleibenden Magnetismus kennen zu lernen. Bringt man den Einfluſs des bleibenden Magnetismus von der Gesammtwirkung des Electromagnets auf die Nadel in Abzug, so entstehen die in der vorletzten Spalte enthaltenen Werthe. Diese mit den zugehörigen Stromstärken verglichen, belehren, daſs die magnetisirende Kraft bei zunehmender Stromstärke verhältniſsmäſsig nicht abgenommen, sondern sich auch in diesem Falle wirklich vermehrt hat, so lange als die Coërcitivkraft ihrem Werthe nach einen bedeutenden Bruchtheil der magnetisirenden Kraft ausmachte.

Ueber die Abhängigkeit des electrischen Leitungsvermögens der Schwefelsäure von der Temperatur und dem Concentrationsgrade derselben;

von Dr. *E. Becker*.

In einer früheren Abhandlung *) habe ich eine Formel gegeben, welche die Abhängigkeit des electrischen Leitungswiderstandes der Schwefelsäure von 1,24 spec. Gew. von der Temperatur ausdrückt. Diese Formel bezog sich jedoch auf Versuche, die nur innerhalb der Grenzen von 21—100° C. angestellt waren. Ich versprach damals, diese Versuche noch bis zu niederern Temperaturen fortsetzen zu wollen und gebe nun die Resultate meiner Untersuchungen, die ich zugleich in der Art erweitert habe, daſs ich die relativen Widerstände der

*) Diese Annalen Bd. LXXIII, S. 7.

Schwefelsäure *bei verschiedenen* Concentrationsgraden bestimmte. Um die Säure absolut rein von metallischen Verunreinigungen zu erhalten, stellte ich sie dar durch Einleiten von schwefliger Säure in chemisch reine Salpetersäure. Die Methode der Versuche war die in der früheren Abhandlung beschriebene.

1) Specifisches Gewicht $s = 1{,}10$, d. i. Procentgehalt an SO_4H : $p = 14{,}1$.

t	r	r′	r″
— 8°,2	7,60	7,60	»
— 7 ,4	7,10	7,08	»
— 7 ,0	6,81	6,83	»
— 4 ,5	5,84	5,84	»
0	4,72	4,90	4,75
5 ,8	4,10	4,00	3,85
10 ,0	3,50	3,55	3,38
12 ,2	3,23	3,32	3,19
20 ,4	2,85	2,85	2,70
30 ,0	2,54	2,50	2,42
40	2,45	2,30	»
50	2,06	2,16	»
65	1,98	2,00	»
75	1,99	1,94	»

2) $s = 1{,}20$ oder $p = 27{,}2$.

t	r	r′	r″
10°,0	2,61	2,85	2,96
13 ,4	2,89	2,50	2,57
19 ,6	1,68	2,00	2,00
30 ,2	1,41	1,35	1,30
40	1,06	1,04	»
50	0,88	0,88	»
80	0,96	0,64	»

3) s = 1,30 oder p = 39,4.

t	r	r′	r″
10°,0	3,12	3,10	2,96
10 ,8	2,84	3,00	2,87
12 ,0	2,89	2,85	2,73
16 ,9	2,36	2,36	2,21
19 ,3	2,04	2,20	2,00
27 ,6	1,71	1,68	1,39
33 ,0	1,27	1,40	»
41	1,20	1,10	»
50	0,86	0,92	»
60	0,66	0,80	»
70	0,92	0,69	»

4) s = 1,40 oder p = 50,2.

t	r	r′	r″
— 6°,3	7,20	7,40	»
— 4 ,6	6,85	6,89	»
+ 3 ,0	5,52	5,50	5,43
5 ,0	4,99	5,00	4,92
10 ,7	4,06	4,08	4,16
20 ,0	3,17	3,14	3,33
30 ,3	2,71	2,64	2,80
45 ,0	2,13	2,34	»
60	2,00	2,00	»
90	1,46	1,80	»

Aufserdem habe ich noch für s = 1,70 oder p = 77,1 die folgende Versuchsreihe aufgestellt :

t	r	r′
5°,5	25,03	24,56
7 ,1	24,61	22,63
11 ,4	18,10	18,22
16 ,7	13,38	14,18
17 ,7	13,96	13,56
19 ,8	12,41	12,42
25 ,6	10,95	10,10
28 ,0	9,82	9,44
40	7,90	7,66
50	6,02	6,40.

Für jede der angegebenen Reihen wurden die Temperaturen t als Abscissen, die unmittelbar gefundenen Leitungswiderstände r als Ordinaten aufgetragen und auf graphischem Wege die wahrscheinlichsten Curven für jedes specifische Gewicht bestimmt. Die aus diesen entnommenen Werthe der Widerstände für jede Temperatur, bei welcher ein Versuch angestellt worden, finden sich unter r′ zusammengestellt.

Ferner habe ich aus zehn zwischen 0 und 28° liegenden Versuchen der ersten vier Versuchsreihen die zehn Coëfficienten der allgemeinen Formel :

$$r'' = a + bt + ct^2 + dt^3 + (e + ft + gt^2)\,p + (h + ct)\,p^2 + kp^3$$

berechnet, und so die folgende Gleichung gefunden, welche den Leitungswiderstand r″ als Function der Temperatur t und des Procentgehalts p an SO_4H zwischen den Grenzen $t = 0° - 28°$ und $p = 14{,}1$ bis $77{,}1$ giebt :

$$r'' = 3{,}82965 - 0{,}106737\,t + 0{,}0048407\,t^2 - 0{,}000048802\,t^3 + (0{,}14085 - 0{,}0060\,t + 0{,}00000011\,t^2)\,p - (0{,}0066668 - 0{,}000082236\,t)\,p^2 + 0{,}000092665\,p^3.$$

Die aus dieser Formel hervorgehenden Werthe von r″ finden sich gleichfalls unter den obigen Zusammenstellungen.

Endlich habe ich nach dieser Gleichung die folgende Tabelle entworfen, in welcher jedoch, um sie für den Gebrauch bequemer zu machen, statt des Gehaltes an SO_4H die specifischen Gewichte eingeführt sind *), diese finden sich in der vorderen, die Temperaturen in der oberen Spalte. — Mittelst der für $s = 1{,}7$ aufgestellten Versuchsreihe war es mir möglich, die Tabelle noch bis zu dieser Grenze auszudehnen, indem ich diejenigen Curven, welche den Zusammenhang zwischen dem Leitungswiderstand und der Concentration für jede einzelne Tem-

*) Nach der von Bineau gegebenen Tabelle, Ann. chim. phys. [3] XXVI, 123, diese Annalen LXXII, 226.

peratur geben, nach ihrem wahrscheinlichen Laufe bis zu den entsprechenden Werthen für s = 1,7 ergänzte; ich gebe daher diese Resultate nur als annähernde, die dazu dienen sollen, die wahrscheinlichste Aenderung des Leitungswiderstandes bei noch höheren Concentrationsgraden zu zeigen.

	0°	2°	4°	6°	8°	10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	26°	28°
1,10	4,75	4,40	4,10	3,82	3,58	3,38	3,20	3,06	2,92	2,81	2,72	2,63	2,55	2,49	2,45
1,15	4,71	4,34	4,00	3,71	3,42	3,20	2,97	2,78	2,64	2,48	2,35	2,23	2,12	2,02	1,92
1,20	4,59	4,20	3,84	3,52	3,20	2,96	2,74	2,50	2,30	2,12	1,96	1,82	1,68	1,55	1,42
1,25	4,54	4,15	3,78	3,42	3,10	2,84	2,57	2,35	2,16	1,92	1,79	1,63	1,50	1,36	1,24
1,30	4,69	4,29	3,92	3,58	3,25	2,96	2,73	2,50	2,29	2,12	1,94	1,79	1,63	1,50	1,36
1,35	5,11	4,71	4,34	4,01	3,71	3,45	3,21	2,99	2,79	2,62	2,46	2,31	2,18	2,06	1,95
1,40	5,83	5,43	5,08	4,77	4,49	4,24	4,02	3,82	3,63	3,47	3,33	3,21	3,10	3,00	2,90
1,45	7,32	6,90	6,48	6,10	5,74	5,41	5,12	4,90	4,72	4,54	4,38	4,22	4,10	4,00	3,92
1,50	9,48	8,90	8,33	7,82	7,36	6,93	6,54	6,21	5,94	5,73	5,56	5,40	5,24	5,09	4,94
1,55	12,36	11,62	10,90	10,20	9,54	8,94	8,38	7,94	7,50	7,16	6,86	6,61	6,38	6,16	5,96
1,60	16,64	15,46	14,38	13,42	12,52	11,64	10,77	10,12	9,52	8,96	8,50	8,06	7,66	7,30	7,00
1,65	23,00	21,08	19,36	17,81	16,42	15,16	14,00	12,92	11,92	11,12	10,35	9,71	9,10	8,60	8,18
1,70	32,56	29,50	26,53	23,80	21,61	19,52	17,69	16,00	14,64	13,37	12,33	11,42	10,62	9,95	9,37

Es geht aus diesen Resultaten hervor, dafs der Leitungswiderstand der Schwefelsäure einerseits für denselben Grad der Verdünnung um so mehr bei steigender Temperatur abnimmt, je concentrirter die Säure noch ist, und dafs andererseits für dieselbe Temperatur die Abnahme des Widerstandes durch Verdünnung der Säure um so bedeutender ist, je niedriger diese Temperatur, letzteres jedoch nur bis zu dem Puncte, wo für eine gewisse Concentration ein Minimum des Widerstandes eintritt, in der Art, dafs derselbe bei weiterer Verdünnung wieder zunimmt. — Beide Resultate sind erklärlich, wenn man annimmt, dafs, bis zu einer gewissen Grenze hin, die Verminderung des Leitungswiderstandes durch eine Vermehrung der Leichtflüssigkeit der Säure bedingt ist, mag diese letztere nun durch Erhöhung der Temperatur oder durch allmählige Verdünnung der schwerflüssigen concentrirten Säure bewirkt werden. Jedes dieser beiden Mittel wird um so mehr Einflufs haben, je geringer noch der des andern ist. Bei gröfserer Verdünnung mufs freilich bald der bei weitem gröfsere Widerstand des zugesetzten Wassers eine überwiegende Wirkung äufsern. Da, wo dieser den Widerstand vermehrende Einflufs der Verdünnung mit dem die Leichtflüssigkeit und dadurch auch die Leitfähigkeit erhöhenden im Gleichgewichte steht, mufs sich ein Minimum des Widerstandes ergeben.

Was die genauere Bestimmung dieses Minimums betrifft, so zeigt die Betrachtung der entsprechenden Curven, auch wohl schon der obigen Tabelle, dafs fast für alle Temperaturen der Leitungswiderstand der Schwefelsäure bei dem spec. Gew. von 1,25 ein kleinster ist. Bei niedereren Temperaturen entspricht dieses Minimum einem etwas kleineren, bei höheren Temperaturen einem sehr wenig gröfseren spec. Gewichte. — Es stimmt dieses Resultat genau mit dem von Horsford *) gefundenen

*) Pogg. Ann. LXX, S. 238.

Minimum überein, indem er für $s = 1{,}2$, 1,24 und 1,3 *gleiche* Widerstände der Schwefelsäure findet, während sie sich bei höheren und bei geringeren specifischen Gewichten gröfser ergaben. Eine weitere Vergleichung meiner Resultate mit denen von Horsford ist darum nicht leicht anzustellen, weil bei seinen Versuchen die Temperatur nicht hinlänglich berücksichtigt ist; er giebt eine mittlere Temperatur von 20° C. an; für diese ergeben sich nach meinen Versuchen für die Widerstände die Werthe unter r, nach Horsford die unter R, den des Minimums in beiden Fällen = 1 gesetzt :

s	r	R
1,10	1,52	1,35
1,15	1,31	1,21
1,20	1,09	1,00
1,25	1,00	1,00
1,30	1,08	1,00
1,40	1,86	1,47.

Im Institut 1850, Nr. 835 findet sich ein Auszug aus einer Arbeit von Matteucci über denselben Gegenstand, in dem jedoch weder die Temperaturen der Versuche bemerkt sind, noch angegeben ist, ob dieselben bei der nämlichen Temperatur angestellt sind. Die seinen Versuchen für Schwefelsäure entsprechende Curve giebt eine viel geringere Abnahme des Widerstandes bei Verdünnung der Säure vom Puncte ihrer gröfsten Concentration nach dem Minimum hin, und eine viel raschere Zunahme bei weiterer Verdünnung, als beides nach meinen Versuchen stattfindet; dagegen entspricht sein Minimum ungefähr dem meinigen.

Ueber die flüchtigen Oxydationsproducte des Terpentinöls mittelst Salpetersäure;

von Dr. *F. C. Schneider.*

Durch die Ergebnisse einer früheren Untersuchung über die Oxydationsproducte der bei der trockenen Destillation der Fette auftretenden ölartigen Kohlenwasserstoffe wurde der Beweis geliefert, dafs die flüchtigen Kohlenwasserstoffsäuren durch einen Oxydationsprocefs aus sauerstofffreien Substanzen darstellbar sind. Gerhardt's Entdeckung des Aldehyds der Caprinsäure im Rautenöl berechtigt zur Vermuthung, dafs die Kohlenwasserstoffe, welche in der Natur als ätherische Oele vorkommen, gleichfalls durch oxydirende Mittel in Verbindungen übergeführt werden, welche entweder zur Gruppe der Kohlenwasserstoffsäuren gehören, oder mit diesen wenigstens in genetischer Verbindung stehen. Es ist demnach die Lösung der Frage, ob aus den Kohlenwasserstoffen nicht überhaupt die Säuren der allgemeinen Formel: (C_{2n} H_{2n} + O_4) entstehen, nicht ohne wissenschaftliches Interesse. Ich habe defshalb das Terpentinöl, als einen in der organischen Natur so häufig vorkommenden Kohlenwasserstoff, der als Repräsentant einer grofsen Anzahl oxygenfreier ätherischer Oele von der Zusammensetzung: C_{10} H_8 betrachtet werden kann, der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure unterzogen, um zu erfahren, ob hierbei nicht flüchtige Oxydationsproducte aus der Klasse der fetten Säuren auftreten.

Das Terpentinöl, welches ich anwandte, wurde durch Destillation über Kalihydrat, dann über Wasser, endlich für sich gereinigt. Es zeigte nach dieser Behandlung keine saure Reaction. Zur Oxydation benutzte ich die gewöhnliche Salpetersäure, und zwar das eine Mal concentrirt wie sie war, ein zweites Mal mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt. Das Endresultat war in beiden Fällen gleich, ebensowenig war in

dieser Hinsicht ein Unterschied wahrnehmbar; die Oxydation mochte bei der gewöhnlichen Sommertemperatur langsam vor sich gehen, oder durch Anwendung künstlicher Wärme beschleunigt werden.

Die Operation selbst ist nicht ohne Schwierigkeiten. Die Reaction geht nämlich fast momentan vor sich und finden hierbei die freiwerdenden Gase und Dämpfe nicht ungehinderten Ausgang, so macht entweder eine lebhafte Explosion der Arbeit ein Ende, oder es wird im günstigsten Falle ein Theil der stark schäumenden Masse aus dem Apparate geschleudert. Den Erfolg sichert man sich am besten durch folgende Construction des Apparates :

Eine sehr geräumige tubulirte Retorte wird schief mit dem Halse nach aufwärts gestellt und mit einem, noch besser zwei Liebig'schen Kühlapparaten möglichst luftdicht verbunden, die Kühlapparate werden durch angefügte Glasröhren derart verlängert, dafs der Hals der Retorte durch die angefügten Röhren bis gegen 18 Schuh Länge erreicht. Die letzte Röhre mündet in einen geräumigen Ballon, der so wie die Röhren gut abgekühlt wird. In die Retorte giebt man die ganze Menge des Terpentinöls, das man der Oxydation unterwirft. Durch den Tubus giefst man in sehr kleinen Portionen die Salpetersäure zu. Die erste Einwirkung der Säure auf das Oel kann man durch Erwärmen unterstützen, sobald aber die Reaction eintritt, ist das Feuer zu entfernen. Erst gegen das Ende der Operation, wo die Einwirkung träger wird, kann man wieder künstliche Wärme anwenden, und die Masse dann so lange kochen, bis keine oder fast keine rothen Dämpfe mehr sich entwickeln, wo die Reaction als beendet anzusehen ist. Auf einen Theil Oel sind 5—6 Theile concentrirte Säure erforderlich. Die Oxydation nimmt mindestens einen Zeitraum von 24 Stunden in Anspruch.

Während der ganzen Operation treten folgende Erscheinungen auf. Bald nach dem Zusatz des ersten Theils der Sal-

petersäure nimmt die damit in Berührung kommende Oelschichte eine braune Färbung an. Neu zugesetzte Portionen Säure erzeugen ein prasselndes Geräusch und erhöhte Temperatur, die Masse kommt in lebhaftes Aufkochen, es entwickeln sich rothe Dämpfe, an den Retortenwänden bemerkt man eine harzartige klebende Masse, die im weiteren Verlaufe verschwindet, indem ein zäher Schaum an deren Stelle tritt. Verschwindet auch dieser und bringt neu zugesetzte Salpetersäure keine erhebliche Einwirkung mehr hervor, so geht doch noch lange die Entwicklung rother Dämpfe beim Kochen vor sich. Nach vollendeter Oxydation ist der Retorteninhalt homogen, beim Erkalten aber scheidet sich eine braunrothe, an der Luft vertrocknende harzartige Substanz ab, die sich im Wasser nur wenig löst, aber demselben eine gelbe Farbe, bitteren Geschmack und saure Reaction mittheilt. Ueberhaupt gleicht dieselbe in ihrem Aussehen jenem Körper, den man auch bei der Oxydation der aus den Fetten durch trockene Destillation erhaltenen Kohlenwasserstoffe erhält, und der ein Gemenge von Säuren und indifferenten Körpern ist. Durch die Erfahrung belehrt, dafs aus denselben eine nicht unbedeutende Menge flüchtiger Kohlenwasserstoffsäuren durch Destillation mit Wasser ausgezogen werden könne, habe ich den Retorteninhalt, wie er war, zuerst für sich zu zwei Drittheilen abdestillirt, und darauf nach wiederholtem Zusatz von Wasser die Destillation fortgesetzt.

Das Destillat war grünlichgelb gefärbt, durch suspendirte Oeltropfen schwach getrübt; die Trübung verschwand, als die Flüssigkeitsmenge zunahm. Das Destillat sättigte ich mit kohlensaurem Kali, entfernte aus demselben durch Krystallisation den Salpeter und zersetzte dann die Mutterlauge mit concentrirter Schwefelsäure, um durch Destillation die flüchtigen Säuren zu gewinnen. Dieses zweite Destillat war schwach milchig getrübt, und zeigte den Geruch nach Essigsäure und ranziger Butter und eine stark saure Reaction.

Ich neutralisirte dasselbe mit kohlensaurem Natron, concentrirte es durch Eindampfen und zersetzte das gebildete Natronsalz mit salpetersaurem Silberoxyd. Es entstand ein sehr voluminöser, schwachgelb gefärbter Niederschlag, der sich nach kurzer Zeit durch ausgeschiedenes Silber schwärzte. Beim Kochen wurde die Reduction des Silberoxyds noch bedeutender. Um die Isolirung der aller Wahrscheinlichkeit nach gemengten Silbersalze von vornherein zu erleichtern, kochte ich den erhaltenen Niederschlag mit weniger Wasser, als er zur vollständigen Lösung bedurfte, und zog es vor, den ungelösten Rückstand mit mehr Wasser für sich zu erschöpfen. Dadurch werden die schwerer löslichen Salze von den leichter löslichen getrennt und die Reindarstellung derselben durch wenige Umkrystallisationen erreicht. Aus den erkaltenden Lösungen schieden sich kleine warzenförmige Krystalldrusen ab, die in der Ordnung, wie sie herauskrystallisirten, gesammelt, für sich umkrystallisirt wurden. Durch die Bestimmung ihrer Atomgewichte suchte ich ihre Zusammensetzung zu erkennen.

I.	0,2414	Grammen	Substanz	gaben	0,1344	metallisches Silber.
	0,188	»	»	»	0,1045	» »
	0,101	»	»	»	0,056	» »
	0,150	»	»	»	0,0825	» »
II.	0,1664	»	»	»	0,0995	» »
	0,1545	»	»	»	0,092	» »
	0,1735	»	»	»	0,104	» »
	0,1883	»	»	»	0,1115	» »
III.	0,2486	»	»	»	0,1536	» »
	0,2785	»	»	»	0,172	» »
	0,2565	»	»	»	0,160	» »
IV.	0,145	»	»	»	0,094	» »
	0,2775	»	»	»	0,179	» »
	0,1636	»	»	»	0,1056	» »

Ich erhielt demnach :

I. Buttersaures Silberoxyd :

	Theorie	Versuche			
		1.	2.	3.	4.
Atomgewicht . . .	195	195	194	195	196

Silberoxyd in Procenten 59,48 — 59,80; 59,70; 59,56; 59,07.

II. Metacetonsaures Silberoxyd :

	Theorie	Versuche			
		1.	2.	3.	4.
Atomgewicht . . .	181	180	181	180	181

Silberoxyd in Procenten 64,09 — 64,22; 63,96; 64,38; 63,89.

III. Metacetonessigsaures Silberoxyd :

	Theorie	Versuche		
		1.	2.	3.
Atomgewicht . . .	174	174,8	174,9	173

Silberoxyd in Procenten 66,59 — 66,36; 66,33; 67,00.

IV. Essigsaures Silberoxyd :

	Theorie	Versuche		
		1.	2.	3.
Atomgewicht . . .	167	166,6	167	167

Silberoxyd in Procenten 69,46 — 69,63; 69,28; 69,33.

Noch glaube ich die Beobachtung nicht mit Stillschweigen übergehen zu dürfen, dafs bei den Silbersalzen der flüchtigen Kohlenwasserstoffsäuren die nachbarlichen Glieder der Reihe, so wie sie in physikalischer und chemischer Beziehung sich sehr nahe stehen, auch mit einander gemengt in Verhältnissen herauskrystallisiren, dafs man versucht wird, sie für Doppelsalze anzusehen. So bekam ich bei den vielen Atomgewichtsbestimmungen, die ich, um mich der Reinheit der Salze zu versichern, zu machen hatte, z. B. mehrere Male für das Silberoxyd die Zahlen 61,64; 61,67; 61,27; und als correspondirende Atomgewichte die Zahlen 187,8, 188 und 189. Für das Doppelsalz der Buttersäure und Metacetonsäure berechnet sich das Silberoxyd auf 61,70 pC. und als Atomgewicht die Zahl 188.

Auch mufs ich bemerken, dafs ich nie das essigsaure Silberoxyd wie gewöhnlich in Nadeln, sondern dem metacetonsauren

Silberoxyd täuschend ähnlich krystallisirt erhielt, selbst dann, als ich das Silbersalz mit Schwefelwasserstoff fällte und die freie Essigsäure neuerdings an die genannte Base band. Eine Elementaranalyse dieses so gereinigten Salzes hat aber eine andere Zusammensetzung nicht erwiesen.

Ueber das Aequivalent des Chroms und einige Hydrate des Chromoxyds;

von *J. Lefort* *).

Der Verfasser versuchte das Aequivalent des Chroms, worüber die Angaben verschiedener Chemiker bedeutend abweichen, festzustellen.

Nach Berzelius ist dasselbe 28,1; Péligot fand es zwischen 26,0 und 26,4; Berlin zu 26,3. Endlich hat Moberg dasselbe vor Kurzem zwischen 26,5 und 26,9 gefunden.

Lefort bestimmte die in dem chromsauren Baryt enthaltene Menge von Baryt, indem er denselben nach dem Trocknen bei 250° in Salpetersäure löste und mit Schwefelsäure niederschlug. Der schwefelsaure Baryt wurde nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser geglüht und gewogen. Vierzehn Versuche, in welchen zwischen 1,2 und 3,5 Grm. chromsaurer Baryt verwendet wurde, ergaben als mittleren Barytgehalt 60,19 pC. Die einzelnen Resultate schwanken zwischen 60,08 und 60,35 pC. Es berechnet sich hieraus das Atomgewicht des Chroms zu 26,6 (wenn H = 1 und Ba = 68,5 angenommen wird).

*) Auszug aus Journ. de Pharm. [3] T. XVIII, p. 27.

Hydrate des Chromoxyds. Die verschieden gefärbten Modificationen des Chromoxyds, die sich mit Säuren zu Salzen vereinigen, in welchen die Farbe sich erhalten hat, verbinden sich nach Lefort mit verschiedenen Mengen von Wasser.

Die Auflösung von grünem Chromoxyd in Säuren giebt, mit überschüssigem Kali- oder Natronhydrat versetzt, eine grüne Lösung, welche bei längerem Stehen an der Luft gallertartiges Chromoxyd von schön grüner Farbe absetzt. Beim Trocknen wird dieses schwarz und bildet harte Stücke. Es wurde fein zerrieben über Schwefelsäure stehen gelassen, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Es verlor hierauf beim Glühen 41,2 — 41,8 pC. Wasser, entsprechend der Formel : $Cr_2 O_3 + 6$ HO, welche 41,1 pC. Wasser verlangt.

Dieses Hydrat fängt bei 75° an Wasser zu verlieren.

Das zweite Hydrat wird immer erhalten, wenn man ein grünes, blau-violettes oder rothes Chromoxydsalz in kochende Kalilauge einträgt. Es gleicht ganz dem vorhergehenden, enthält aber 1 Aeq. Wasser weniger, und giebt dasselbe erst bei 80° ab. Dieses Hydrat verlor beim Glühen 36,4—36,8 pC. Wasser, die Formel : $Cr_2 O_3$, 5 HO verlangt 36,8 pC.

Diese beiden Hydrate sind identisch mit den von Frémy dargestellten, worin dieser Chemiker 9 und 8 Aeq. Wasser fand. Lefort glaubt, dafs der Unterschied von den verschiedenen Methoden des Trocknens herrührt; Frémy trocknete im Luftstrom; Lefort fand, dafs das im trocknen Luftstrom behandelte Chromoxydhydrat, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat, beim Stehen über Schwefelsäure noch an Gewicht verlor.

Die rothe Modification von Chromoxydhydrat erhält man, wenn man eine Lösung von violettem Chromalaun in überschüssiges Ammoniak giefst. Das niederfallende Oxyd färbt sich bald roth und löst sich im Ueberschusse des Ammoniak auf. An freier Luft entweicht das Ammoniak und alles aufgelöste Chromoxyd schlägt sich als violettes Pulver nieder. Getrocknet wird

dasselbe grau violett; es giebt mit Säuren rothe Salze, welche bei dem Verdunsten in trockner Luft in die blaue Modification übergehen. Bei 75° fängt es an Wasser zu verlieren, und bei 120° geht sämmtliches Wasser weg; in zwei Versuchen betrug der Verlust 51,2 und 51,7 pC., entsprechend der Formel: $Cr_2 O_3 + 9 HO$, welche 51,1 pC. verlangt.

Um das blau-violette Chromoxydhydrat zu erhalten, erwärmt man eine Auflösung von violettem Chromalaun in überschüssigem Ammoniak auf 55°; beim Weggehen des Ammoniaks scheidet sich ein grau-grüner Niederschlag ab, welcher die blau-violette Modification des Chromoxyds enthält. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthielt es noch 44,2—44,6 pC. Wasser, was der Formel: $Cr_2 O_3 + 7 HO$ entspricht (berechnet 44,9 pC. Wasser).

Beobachtungen über die Aetherbildung;

von *Th. Graham.*

Bei dem gewöhnlichen Verfahren der Umwandlung von Alkohol in Aether unterscheidet man gewöhnlich zwei bestimmte chemische Abschnitte: in dem ersten bildet sich Weinschwefelsäure, die Doppelverbindung von Schwefelsäure mit Aethyloxyd und Wasser, in dem zweiten wird die erwähnte Verbindung unter Freiwerden von Aether zersetzt. Dieser letzte Procefs, oder die wirkliche Abscheidung des Aethers, wird der Verdunstung desselben unter den gegebenen Umständen in einer Atmosphäre von Wasser- und Alkoholdampf zugeschrieben, wobei gleichzeitig Wasser als Basis an die Stelle des Aethers tritt und sich mit der Schwefelsäure vereinigt. Die Beobachtung Liebig's, dafs aus der heifsen Mischung von Schwefelsäure

und Alkohol beim Durchleiten eines Luftstroms kein Aether verdunstet, steht indessen mit letzterer Erklärung im Widerspruch, indem sie zeigt, dafs die blofse Verdunstung zur Abscheidung des Aethers unzureichend ist. Ich wurde hierdurch veranlafst, zu untersuchen, ob nicht ohne Destillation Aether gebildet werden könnte und die Resultate, welche ich erhielt, scheinen die Ansichten über den Procefs der Aetherbildung wesentlich zu modificiren.

Der in den folgenden Versuchen angewendete Weingeist besafs ein spec. Gewicht von 0,841 und enthielt mithin 83 pC. absoluten Alkohol.

Versuch 1. Ein Volum Schwefelsäurehydrat wurde allmählig zu *vier* Volumen Weingeist gebracht, so dafs keine beträchtliche Temperaturerhöhung stattfand. Die Mischung wurde in einer Glasröhre von 1 Zoll Durchmesser und 6,6 Zoll Länge eingeschmolzen, so dafs diese 5,2 Zoll der Länge einnahm und 1,4 Zoll übrig blieb, um für die Ausdehnung der Flüssigkeit Raum zu haben. Die Röhre wurde in einem starken, verschlossenen Kessel mit Wasser eine Stunde hindurch einer Temperatur von 140—178° ausgesetzt.

Es trat keine Schwärzung ein; die Flüssigkeit nahm beim Abkühlen einen Raum von 5,25 Zoll Länge ein und zeigte zwei Schichten, deren obere 1,75 Zoll und deren untere 3,5 Zoll von der Länge der Röhre einnahm. Die obere Schicht war vollkommen klar und farblos und bestand, wie sich bei dem Oeffnen der Röhre zeigte, aus Aether, der so vollkommen frei von schwefliger Säure war, dafs er die gelbe Farbe eines Tropfens von saurem chromsaurem Kali nicht veränderte. Die untere Schicht war schwach gelb gefärbt, aber vollkommen durchsichtig. Sie enthielt etwas Aether, bestand aber wesentlich aus einem Gemenge von Alkohol, Wasser und Schwefelsäure. Durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron wurde ein Salz dargestellt, welches beim Erhitzen

sich nicht schwärzte und daher wenig oder kein weinschwefelsaures Natron enthielt.

Die Hauptpuncte, welche sich aus diesem Versuch entnehmen lassen, sind: die vollkommen gelungene Aetherbildung ohne Destillation und ohne merkliche Bildung von Weinschwefelsäure, und zwar bei Gegenwart einer bedeutenden Menge von Alkohol im Verhältnifs zur Säure; auf zwei Aeq. Alkohol war nämlich ein Aeq. Schwefelsäure vorhanden. Wurde die Menge des Alkohols vermindert, so war das Resultat weniger günstig.

Versuch 2. Eine Mischung von *einem* Volum Schwefelsäurehydrat und *zwei* Volumen Weingeist wurde, in einer Glasröhre eingeschmolzen, in derselben Weise, wie früher, erhitzt. Die Flüssigkeit erschien nach beendigtem Versuch in reflectirtem Licht von erdbrauner Farbe; sie war durchsichtig und rothgefärbt im durchfallenden Licht. Nach Verlauf von 24 Stunden war nur eine dünne Schicht sichtbar, welche auf der Oberfläche der dunkeln Flüssigkeit schwamm.

Versuch 3. Mit einer noch kleineren Menge von Weingeist, nämlich von einem Volum Alkohol auf ein Volum Schwefelsäure, ein Verhältnifs, welches dem bei der gewöhnlichen Aetherbildung angewendeten entspricht, wurde eine schwarze dunkele und undurchsichtige Flüssigkeit erhalten, welche dick und gummiartig war und nach längerem Stehen an einem kühlen Orte keine bemerkliche Schichte von Aether zeigte.

Krystalle von doppeltschwefelsaurem Natron, welche einen geringen Ueberschufs an Säure enthielten, bewirkten, in einer verschlossenen Röhre erhitzt, Aetherbildung beim Vermischen mit etwa ihrem doppelten Volum an Alkohol, und zwar in gleichem Grade, wie in dem ersten Versuch das Gemenge von Schwefelsäure und Weingeist. Die beiden in der Röhre enthaltenen Flüssigkeiten waren farblos und frei von schwefliger Säure; es fand sich nur eine ganz kleine Menge von Wein-

schwefelsäure. Aus einer wässerigen Lösung krystallisirtes doppeltschwefelsaures Natron, welches keinen Ueberschufs an Säure enthielt, bewirkte auch noch die Bildung von Aether, aber in weit geringerem Grade.

Versuch 4. Eine Mischung von Schwefelsäure mit einem gröfseren Verhältnifs von Weingeist, nämlich auf 1 Volum der ersteren 8 Volum des letzteren, wurde in einer verschlossenen Röhre vier Stunden lang einer Temperatur von 140—158° ausgesetzt, was zur Bildung von Aether ausreichte. Bei abermaligem Erwärmen eine Stunde hindurch bei der nämlichen Temperatur vermehrte sich die Menge des gebildeten Aethers nicht. Die Aetherschicht nahm in der Röhre 1,25 Zoll und die untere Säure 2,5 Zoll von der Länge der Röhre ein. Beide Flüssigkeiten waren ganz farblos.

Es scheint daher unnöthig, die Temperatur von 158° zu übersteigen und die Menge des Alkohols läfst sich ohne Nachtheil auf das achtfache des Vitriolöls erhöhen.

Versuch 5. Die in dem ersten Versuch angewandten Verhältnisse wurden wiederholt und die Mischung auf 158° erhitzt. Die obere Schicht, oder der Aether, war 1,1 Zoll, die untere Schicht 2,65 Zoll lang. Letztere hatte eine kaum bemerkliche, schwach gelbe Farbe, wie Salpeteräther. Mit Kalk neutralisirt gab sie:

schwefelsauren Kalk . . . 83,11 Grain
weinschwefelsauren Kalk . . 4,91 „

Letzteres Salz war in Alkohol löslich und krystallisirte daraus in dünnen Tafeln.

Auch hier ist die Menge der bei dem Procefs der Aetherbildung entstandenen Weinschwefelsäure ganz unbedeutend.

Wiederholte Versuche bei 158°, welche mit den Mischungen von 1 Vol. Vitriolöl mit ein oder zwei Volumen Weingeist angestellt wurden, ergaben Resultate, die den in Versuch 2 und 3 bei höherer Temperatur (178°) erhaltenen ganz entsprachen.

In keinem dieser Versuche liefs sich eine Bildung von ölbildendem Gas beobachten und die Röhren liefsen sich in der Kälte ohne Gefahr öffnen.

Weder mit glasiger Phosphorsäure, noch mit krystallisirtem saurem phosphorsaurem Natron konnte Aetherbildung hervorgebracht werden, wenn dieselben mit Alkohol auf 182° erhitzt wurden. Selbst Zinkchlorid erzeugte bei dieser Temperatur nur eine Spur von Aether, welche sich durch ihren Geruch bemerklich machte.

Versuch 6. Um den gewöhnlichen Procefs der Aetherdarstellung zu wiederholen, wurde eine Mischung von :

100 Theilen Schwefelsäurehydrat
48 „ Alkohol (von 0,841)
18,5 „ Wasser

angewandt. Die Flüssigkeit wurde in eine Glasröhre eingeschlossen und auf 143° eine Stunde hindurch erhitzt. Sie nahm eine grünlich-gelbe Farbe an und wurde durchscheinend; es zeigte sich eine gummiartig aussehende Substanz in geringer Menge; auf der Oberfläche zeigte sich keine Aetherschicht.

Die Röhre wurde geöffnet und die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile getheilt. Die eine wurde mit ihrem halben Volum Wasser vermischt, die andere Hälfte mit ihrem halben Volum Alkohol, beide in Glasröhren eingeschmolzen und abermals auf 143° erhitzt.

Es liefs sich nach der gewöhnlichen Betrachtungsweise erwarten, dafs in obiger, mit Wasser versetzten Mischung viel Aether in Freiheit gesetzt werden würde. Der abgeschiedene Aether bildete indessen nach mehrtägigem Verweilen in der Kälte nur eine ganz dünne Schichte. In der anderen Flüssigkeit dagegen, welche mit Alkohol versetzt war, war viel Aether gebildet und die Schichte dieser Flüssigkeit schien die Hälfte des ursprünglichen Volums des zugesetzten Alkohols um etwas zu übertreffen. In der That war die Weinschwefelsäure für

sich selbst fast unfähig Aether zu liefern, selbst bei der Behandlung mit Wasser. Sie war aber fähig, aus Alkohol Aether zu erzeugen, ähnlich wie doppeltschwefelsaures Natron, oder irgend ein anderes saures schwefelsaures Salz.

Aus diesen Versuchen ziehe ich nachstehende Folgerungen:

Die Bildung von Aether scheint am directesten und normalsten in einer Mischung von Schwefelsäurehydrat mit ihrem achtfachen Volum an Alkohol von 83 pC. statt zu finden, wenn diese eine kurze Zeit hindurch einer Temperatur von 160° ausgesetzt wird. Der Flüchtigkeit des Alkohols wegen mufs dieses unter Druck, z. B. in einer verschlossenen Glasröhre geschehen. Die Schwefelsäure scheint dann auf den Alkohol in einer Weise einzuwirken, wie diefs in einer Mischung von ätherischen Oelen mit kleinen Mengen von Schwefelsäure stattfindet. Vermengt man Terpentinöl mit $\frac{1}{10}$ seines Volums Schwefelsäure, so erleidet es eine vollkommene Umänderung, indem es hauptsächlich in eine Mischung zweier anderen Kohlenwasserstoffe — Colophen und Tereben — verwandelt wird, von welchen der eine einen weit höheren Siedepunct und gröfsere Dampfdichte besitzt, als das Terpentinöl. Der Kohlenwasserstoff vereinigt sich nicht mit der Säure, sondern es wird nur sein Aequivalent und seine Dampfdichte vergröfsert, ohne weitere Aenderung in der Zusammensetzung durch eine merkwürdige Wirkung der Schwefelsäure, welche man *polymerisirend* (polymerizing action) nennen kann. Ebenso verhält es sich mit dem Kohlenwasserstoff des Alkohols; seine Dichte wird durch dieselbe polymerisirende Einwirkung der Schwefelsäure in dem Aether verdoppelt. Zinkchlorid bewirkt mit Alkohol bei erhöhter Temperatur eine polymerische Umsetzung des letzteren, welche denselben Character besitzt, aber wobei Kohlenwasserstoffe von gröfserer Dichte und frei von Sauerstoff entstehen.

Diese Ansicht von der Aetherbildung ist nur als ein neuer Ausdruck der von Mitscherlich schon so lange bevorworteten Contacttheorie zu betrachten.

Die Bildung von Weinschwefelsäure scheint kein zur Hervorbringung von Aether nothwendiger Abschnitt zu seyn; denn wir haben gefunden, dafs doppeltschwefelsaures Natron sehr vortheilhaft die Aetherbildung bewirkte, sowie diefs in einer Mischung von Säure mit viel Wasser und Alkohol geschah, wodurch die Bildung von Weinschwefelsäure bedeutend erschwert wurde. Es scheint in der That, dafs die Verbindung von Alkohol mit Schwefelsäure in der Form von Weinschwefelsäure die folgende Aetherbildung erschwert; denn wenn die Menge der Schwefelsäure in den vorhergehenden Versuchen vermehrt wurde, wodurch sich mehr Weinschwefelsäure bilden mufste, so verminderte sich rasch die Menge des Aethers.

Die Umwandlung von Alkohol in Aether hat in dem schönen, jetzt befolgten fortdauernden Procefs eine Art von technischer Vollkommenheit erreicht. Die erste Mischung von Alkohol und Schwefelsäure wird in Weinschwefelsäure verwandelt und dieses saure Salz von Schwefelsäure mit Aether und Wasser scheint der wirksame Stoff zu seyn, welcher sämmtlichen, später in die Flüssigkeit gebrachten Alkohol polymerisirt. Doppeltschwefelsaures Natron mit einem geringen Ueberschufs von Säure wirkt auf Alkohol in gleicher Weise und die Ersetzung des sauren schwefelsauren Aethers durch dieses Salz würde für die Theorie ein gewisses Interesse haben, obwohl sie für die Praxis nicht von Wichtigkeit wäre.

Schwefelsäure scheint die Verwandlung des Amylalkohols in Aether nicht zu bewirken. Balard erhielt durch Destillation dieser beiden Substanzen ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, worunter einige von grofser Dichtigkeit, aber keinen Aether. Die polymerisirende Wirkung der Schwefelsäure scheint den Abschnitt der Aetherbildung sogleich zu überschreiten. Ich habe

in verschiedenen Versuchen Amylalkohol mit Schwefelsäurehydrat unter Zusatz von 1, 2, 3, 4 und selbst 6 Aeq. Wasser in verschlossenen Röhren erhitzt, ohne etwas anderes als die Kohlenwasserstoffe von Balard zu erhalten. Diese erzeugten sich in reichlicher Menge, selbst mit der am stärksten wasserhaltigen Säure und unter mäfsiger Färbung der Flüssigkeit.

(Quarterly Journ. Chem. Soc. 1850, No. IX.)

Bemerkung der Redaction.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten interessanten Beobachtungen des Hrn. Graham scheinen ihm eine, wie er sagt, gewöhnlich angenommene Theorie zu widerlegen, dafs nämlich die Weinschwefelsäure durch das verdunstende Wasser und den Alkoholdampf unter Freiwerden von Aether zersetzt werde. Diese Theorie, deren Urheber uns unbekannt ist, wird zwar durch Professor Graham's Versuche hinreichend widerlegt, da bei ihnen eine Verdunstung gar nicht stattfand, was aber die Erklärungsweise der Aetherbildung betrifft, welche sich auf die Thatsache gründet, dafs die Weinschwefelsäure beim Erhitzen auf 125—140° in Aether und wasserhaltige Schwefelsäure zerfällt*), so ist diese mit den Versuchen Graham's nicht im Widerspruch. Nicht die Aetherbildung macht die Erklärung schwierig, sondern der Umstand, dafs bei der gewöhnlichen sogenannten continuirlichen Aetherbereitung, Aether und Wasser nahe in dem Verhältnisse überdestilliren, in welchem sie Alkohol bilden und diefs unter gewöhnlichem Luftdruck bei einer Temperatur, welche von dem Siedpunkt beider so weit entfernt liegt. Die Verwandlung des Alkohols in Aether bedarf einer gewissen Zeit

*) Vergl. Pogg. Ann. Bd. XXXI, S. 350.

und ist darin verschieden von allen Contactwirkungen, zu welchen alle chemischen Actionen überhaupt gehören. Der Factor der Zeit ist nichts anders als eine Aufeinanderfolge von chemischen Actionen und es ist demnach zu erklären, welches diese Actionen sind.

Es scheint daher kein Grund vorhanden zu seyn, statt der *Erklärung* der Aetherbildung die nackte *Thatsache* anzuführen, dafs die Schwefelsäure den Alkohol in Aether und Wasser zersetze, was mit dem Ausdruck: die Schwefelsäure wirke durch Contact, in anderer Weise bezeichnet ist.

Ueber die Nachweisung von durch Meconium (Kindspech) entstandenen Flecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen;

von *R. Fresenius.*

Vor einiger Zeit wurde ich vom Criminalgerichte zu Wiesbaden beauftragt, zu untersuchen, ob in einem Hemde befindliche Flecken von Meconium herrührten. Die Sache betraf einen Kindesmord, beziehungsweise eine verheimlichte Geburt.

Da meines Wissens über diesen Gegenstand Untersuchungen noch nicht vorhanden waren, unternahm ich es, an absichtlich mit Meconium verschiedener Neugeborenen auf Leinwand gemachten Flecken, deren Verhalten und Eigenthümlichkeit festzustellen.

Nach J. Davy *) besteht kurz nach der Geburt ausgeflossenes Kindspech aus 72,7 pC. Wasser, 23,6 pC. Schleim und Epithelialblättchen, 7,0 pC. Cholesterin und Margarin und 3 pC.

*) Heller's Archiv 1844, S. 171.

Gallenstoffen; — nach Fr. Simon*) besteht dasselbe aus 16 pC. Gallenfett, 34 pC. einer käsestoffartigen Verbindung, 20,4 pC. Umsatzproducte der Galle, 26 pC. Eiweifs, Schleim und Epithelialzellen in 100 Theilen festen Rückstandes. G. Valentin**) giebt an, dafs unter dem Mikroscop häufig rhombische Gallenfettblättchen als mechanische Gemengtheile wahrzunehmen sind. — In Berzelius' Lehrbuch Bd. IX, S. 713 findet sich aufgeführt, dafs das Kindspech bei der trocknen Destillation brennbare Gase, kohlensaures Ammoniak, Wasser und Brandöl liefere, sowie dafs die Asche aus Kochsalz, kohlensaurem Alkali und phosphorsaurem Kalke bestehe. — Nach Payen zieht Alkohol 0,1 einer grünen, Wasser gelb färbenden, dem Biliverdin ähnlichen Materie aus.

Man ersieht aus dem Mitgetheilten, dafs das Meconium in chemischer Beziehung im Ganzen noch ziemlich unbekannt ist.

Was ich im Folgenden gebe, soll nicht eine neue vollständige Untersuchung des Meconiums in physiologisch-chemischer Beziehung seyn, sondern nur eine Characteristik des Verhaltens dadurch veranlafster Flecken, respective getrockneten Meconiums, zum Zwecke seiner Erkennung und Unterscheidung von andern Körpern, was ich — um falscher Auffassung zu begegnen — hier ausdrücklich bemerke.

1) Die Flecken von Meconium sind von braungrüner Farbe und enthalten, in Folge der aufserordentlich zähen Beschaffenheit des Kindspechs, meist so viel Substanz, dafs diese sich — nach dem Trocknen — beim Biegen des Gewebes ziemlich leicht ablösen läfst. — Die Flecken schlagen wenig durch, doch aber so, dafs bei feinerer Leinwand auf der Rückseite der Fleck mit hell bräunlich-grüner Farbe sichtbar ist.

---

*) Handbuch der angewandten medicinischen Chemie, Berlin 1842, Bd. II, S. 466.

**) Lehrbuch der Physiologie des Menschen Bd. I, S. 373.

2) Einen auffallenden Geruch zeigen die Flecken nicht, nach dem Befeuchten mit Wasser läfst sich kein oder nur ein sehr schwacher Geruch bemerken, der beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entschiedener auftritt und etwas süfslich ist. Der Geruch ist von dem menschlicher Excremente durchaus verschieden.

3) Uebergiefst man die befleckte Leinwand in einem Schälchen mit kaltem Wasser, so vertheilt sich das Meconium darin unter theilweise erfolgender Lösung zu einer neutral reagirenden, schleimigen Flüssigkeit, in welcher bräunliche weiche Massen schwimmen. — Die Flüssigkeit ist schwer filtrirbar, das Filtrat von gelber Farbe, mit bald schwächerer, bald stärkerer Beimischung von Grün. — Das Filtrat ist nicht absolut klar, gerinnt nicht beim Erhitzen, wird durch Essigsäure getrübt, Zusatz von überschüssiger Essigsäure macht die Trübung nicht verschwinden. Bei concentrirteren Lösungen bildete sich ein deutlicher Niederschlag.

4) Erhitzt man die Flecken mit starkem Weingeist (90 pC.), so färbt sich dieser nicht, setzt man aber einige Tropfen Wasser zu, so nimmt er bald eine gelbe Farbe an mit mehr oder weniger Neigung in's Grüne. — Die Lösung wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd flockig gefällt, — im Filtrat entsteht durch basisch essigsaures Bleioxyd ein weiterer Niederschlag.

5) Weicht man in einem Uhrglas einen Fleck mit Wasser auf und setzt tropfenweise concentrirte Kalilauge zu, so erfolgt anfangs keine auffallende Veränderung, allmälig wird die Masse schleimig und nach längerer Zeit, namentlich beim Erwärmen und wenn man durch Zerdrücken der anfangs ungelöst gebliebenen braunen Masse nachhilft, löst sich Alles zu einer etwas trüben, bräunlich-gelben Flüssigkeit, welche in der Kälte einen nur schwachen, beim Erwärmen aber einen deutlichen, dem der Ochsengalle ziemlich ähnlichen Geruch wahrnehmen läfst.

6) Aether färbt sich beim Digeriren mit den Flecken nicht, wohl aber nimmt er daraus Fett auf, welches beim Verdunsten auf einem Uhrglase farblos zurückbleibt.

7) Weicht man die Flecken mit Wasser auf und setzt zu der Flüssigkeit verdünnte, salpetrige Säure enthaltende, Salpetersäure (vergl. W. Heintz, Müller's Archiv 1846, S. 399—405, — auch Pharm. Centralbl. 1847, S. 77), so nimmt die gelbe Flüssigkeit erst eine deutlich grüne Farbe an, welche bei gesteigertem Zusatze von Salpetersäure erst schmutzig violett, dann schmutzig röthlich, endlich schmutzig gelb wird. Von diesen Farbennüancen, welche die Gegenwart von Gallenbraun (Cholepyrrhin nach Berzelius) im Meconium darthun, tritt die grüne am deutlichsten hervor.

8) Die Pettenkofer'sche Reaction auf Galle (Cholsäure und Paracholsäure, Strecker) mittelst Zucker und Schwefelsäure gab bei manchem Meconium deutliche, bei anderem weniger deutliche Resultate. Die *schöne* Purpurfarbe, welche Galle giebt, läfst sich mit Meconium nicht erhalten, indem sich bei diesem stets eine Beimischung von Braun zeigt. Am besten gelingt die Reaction, wenn die Flecken mit ein wenig Wasser aufgeweicht, dann ein klein wenig Zucker zugesetzt, nun tropfenweise und sehr behutsam Schwefelsäurehydrat in nicht zu geringer Menge zugefügt und dann das Ganze eine halbe bis ganze Stunde stehen gelassen wird.

9) Weicht man Meconiumflecken mit Wasser auf und bringt einen Tropfen der trüben Flüssigkeit unter das Mikroscop, so sieht man neben vielen Epithelialzellen in der Regel mehr oder weniger häufige rhombische Gallenfettblättchen, wie sich dieselben in Valentin's Lehrbuch der Physiologie I, S. 373 abgebildet finden.

10) Erhitzt man ein von der Leinwand abgelöstes trocknes Stückchen Meconium in einer Glasröhre, so entwickeln sich, ohne dafs die Masse schmilzt, zuerst gelblich-weifse Dämpfe

von brenzlichem, an den verkohlenden Mehls erinnernder Geruch; dieselben vermehren sich, es zeigt sich wässerige, stark alkalisch reagirende (ammoniakalische) Flüssigkeit und brauner Theer; im Rückstand bleibt ziemlich dichte Kohle.

11) Im Platintiegel bei Luftzutritt erhitzt, hinterläfst das Meconium eine grauweifse Asche vom Ansehen des Platinschwamms. Dieselbe enthält viel pyrophosphorsaures Natron, etwas schwefelsaures Natron, eine Spur Chlornatrium, ein wenig Kalisalz, ferner viel phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Magnesia und etwas phosphorsaures Eisenoxyd.

Ausgegeben den 10. August 1850.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXV. Bandes zweites Heft.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats;

von Dr. *Heinrich Debus*.

II.

Es sind vorzüglich zwei Ansichten über die Constitution der xanthogensauren Salze und der entsprechenden Glieder der Methyl- und Amylreihe aufgestellt worden. Die eine betrachtet diese Körper als Verbindungen von Aethyl-, Methyl- oder Amyloxyd mit Schwefelkohlenstoff und Metalloxyden *), die andere, zuerst von Berzelius ausgesprochene, als Doppelsalze von Sulfocarbonaten mit Oxycarbonaten **). Um nun zu entscheiden, welcher Betrachtungsweise man den Vorzug einräumen mufs, habe ich meine früher begonnenen Versuche ***) über die Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats fortgesetzt und einen Theil der gewonnenen Resultate in der folgenden Abhandlung niedergelegt.

*) Pogg. Annal. XXXV.

**) Berz. Lehrbuch Bd. V, S. 754, 5. Aufl.

***) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 1.

Zersetzung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats durch Kalihydrat.

Mischt man concentrirte alkoholische Lösungen beider Körper, so entsteht augenblicklich eine heftige Reaction. Es scheidet sich Schwefel ab und wenn Kali im Ueberschufs vorhanden war, wird das Aethyl-Bioxysulfocarbonat vollständig zersetzt. Es ist am besten, die Kalilösung nach und nach bis zur alkalischen Reaction zuzusetzen. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt und das Filtrat im luftleeren Raum soweit concentrirt, dafs es bis 0° abgekühlt, zu einem Krystallbrei erstarrt. Letzterer wird zwischen Löschpapier gepreſst und die zurückbleibenden Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper war weder im Aeufsern noch durch seine Reactionen vom xanthogensauren Kali zu unterscheiden. Ein Theil davon in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt gab einen weifsen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen im luftleeren Raum der Analyse unterworfen wurde.

0,459 Grm. gaben 0,272 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

In Procenten :

Kohlenstoff	Wasserstoff
16,16	2,32.

Die Formel: $Ae\,O, 2\,CS_2, PbO$, verlangt :

Kohlenstoff	Wasserstoff
16,01	2,22.

Hieraus ergiebt sich, dafs das durch Einwirkung von Kali auf Aethyl-Bioxysulfocarbonat entstehende Salz nichts anderes als xanthogensaures Kali seyn kann. Die von demselben abgegossene Mutterlauge enthielt neben freiem Kali nur Schwefelkalium. Der bei seiner Reinigung mit Alkohol bleibende Rückstand bestand aus kohlensaurem Kali.

Die Zersetzung läfst sich demnach durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$4(Ae O_2 2CS_2 + KO) = 3\,Ae O, 2CS_2, KO + Ae O, 2CO_2, KO + 4S.$$

Das kohlensaure Aethyloxyd-Kali zerfällt in Alkohol und kohlensaures Kali; ein Theil des Schwefels wird als solcher abgeschieden, der Rest desselben vom Kali in Schwefelkalium und wahrscheinlich unterschwefligsaures Kali verwandelt.

Einwirkung des Kaliumsulfhydrats auf Aethyl-Bioxysulfocarbonat.

Wird eine gesättigte alkoholische Lösung von Aethyl-Bioxysulfocarbonat mit Kaliumsulfhydrat gemischt, so schlägt sich unter stürmischer Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefel nieder. Die Flüssigkeit von dem Schwefelniederschlag gesondert liefert nach dem Verdunsten im luftleeren Raum Krystalle von xanthogensaurem Kali. Die charakteristischen Eigenschaften dieser Substanz, sowie die Abwesenheit anderer Zersetzungsproducte, liefsen die Analyse derselben überflüssig erscheinen.

Die Verwandlung läfst sich durch die Gleichung:

$$Ae\,O_2\,2\,CS_2 + KS_2\,H = Ae\,O\,2\,CS_2, KO + S + HS$$

darstellen.

Zersetzung bei höherer Temperatur.

Die Substanz wurde in einer Retorte, welche mit einem Liebig'schen Kühlapparat und einer möglichst kleinen tubulirten Vorlage verbunden war, einer langsam gesteigerten Temperatur ausgesetzt. Drei durch Kautschuckverband vereinigte 4 bis 6″ lange und 1″ weite, an beiden Enden so ausgezogene Glasröhren, dafs sie vermittelst eines Löthrohrs bequem abgeschmolzen werden konnten, waren mit dem Tubulus der Vorlage zur Aufnahme der Gase verbunden. Die letzte dieser Röhren communicirte mit einem unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohr.

Die Zersetzung der geschmolzenen Substanz begann bei 130° und wurde bei 170° so heftig, dafs die Lampe entfernt und die Destillation ohne Zuführung äufserer Wärme beendigt werden

konnte. Aus dem Tubulus der Retorte wurde nun das Thermometer fortgenommen und die das Gas enthaltenden Röhren so schnell wie möglich abgeschmolzen. Der Rückstand in der Retorte war gelblich-braun, deutlich krystallinisch und in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich. Die beiden letztern Reagentien entzogen demselben einen dunkelgelbbraunen, schwerflüssigen Körper, dessen geringe Menge keine genauere Untersuchung erlaubte. Dagegen löste sich fast die ganze Masse des Rückstandes in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff und schied sich bei dem Verdunsten desselben in gelben octaëdrischen Krystallen ab. Dieser Körper zeigte alle Eigenschaften des Schwefels. Der über Chlorcalcium getrocknete weingelbe Inhalt der Vorlage fängt bei 50° an zu kochen, und wird bei dieser Temperatur in einem geeigneten Destillationsapparat so lange erhalten, bis fast nichts mehr von demselben verflüchtigt wird. Nachdem die Vorlage gewechselt, kann man die Erwärmung bis 140° fortsetzen, ohne dafs bemerkbare Mengen überdestilliren. Zwischen 175 und 190° wird eine erhebliche Quantität Flüssigkeit in der Vorlage condensirt. Von 190 bis 200° nimmt die Menge des erhaltenen Destillats wieder bedeutend ab. Der Rest in der Retorte verflüchtigt sich bei 200 bis 210° vollständig.

Die drei bei 50, 175—190 und 200—210° übergegangenen Portionen des Destillats, jede wieder für sich, wiederholt mit der Vorsicht rectificirt, dafs die zuerst und zuletzt übergehenden Mengen besonders aufgesammelt und bei Seite gestellt wurden, geben drei Flüssigkeiten, welche durch ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften als reine Verbindungen leicht zu erkennen waren. Die erste, welche die Eigenschaften des Kohlensulfids besitzt, kocht bei 43°; die zweite, eine neue Substanz, deren Zusammensetzung durch die Formel: Ae S CO_2 ausgedrückt wird, siedet bei 162°; die dritte ist das von Zeise entdeckte xanthogensaure Aethyloxyd. Das aufgesammelte Gas wurde durch mehrere qualitative Versuche als ein mit etwas

Kohlensulfid und Kohlensäure verunreinigtes Kohlenoxydgas erkannt.

Nimmt man an, dafs das Aethyl-Bioxysulfocarbonat in höherer Temperatur zwei gleichzeitig nebeneinander auftretende Zersetzungen erleidet, dann lassen sich die erwähnten Verbindungen leicht aus seiner Formel ableiten :

$$Ae\,O_2\,2\,CS_2 = Ae\,O\,CS_2 + CO + S_2$$
$$Ae\,O_2\,2\,CS_2 = Ae\,S\,CO_2 + CS_2 + S.$$

Schwefelkohlensaures Aethyloxyd.

(Xanthogensaures Aethyloxyd, nach Zeise).

Die nach der beschriebenen Methode erhaltene Aetherart ist ein farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum, welches bei 200° siedet. Zeise giebt den Kochpunkt zu 210° an. Ich habe Pfunde dieser Substanz destillirt, aber nie einen so hohen Siedepunkt beobachtet, es sey denn, dafs das Präparat nicht hinlänglich rein war. Schwefelkohlensaures Aethyloxyd läfst sich bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Uhrglas nicht anzünden; erwärmt man aber vorher, so verbrennt diese Verbindung unter starker Entwicklung von schwefliger Säure. Spec. Gew. = 1,07. Riecht eigenthümlich nach Knoblauch und Schwefel. Unlöslich in Wasser, wird von Alkohol und Aether leicht aufgenommen. Schwefelsäure mischt sich damit unter Entbindung von schwefliger Säure und Abscheidung eines ölartigen Körpers, dessen Menge durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser vermehrt werden kann. Salzsäure verändert das xanthogensaure Aethyloxyd nicht. Eine Mischung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure wirkt unter Abscheidung von NO_3 sehr stark auf dasselbe ein. Nachdem die Zersetzung beendet und das schwefelkohlensaure Aethyloxyd vollständig aufgelöst ist, wird durch Verdünnen mit Wasser ein gelbes Oel ausgefällt.

Quecksilberchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung des schwefelkohlensauren Aethyloxyds einen weifsen Nieder-

schlag. Quecksilberoxyd, Bleisuperoxyd und Bleioxyd verändern dasselbe selbst in der Wärme nicht. Ammoniak giebt damit Xanthogenamid, und Kali eine dem xanthogensauren Kali ähnliche Verbindung, welcher die Formel Ae S 2 CO_2 KS zukommt. Eine alkoholische Lösung dieses Körpers, mit einer solchen von Kaliumsulfhydrat gemischt, erstarrte nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei.

Die stark nach Mercaptan riechende Mutterlauge wurde durch Pressen von den Krystallen gesondert und die letztern in allen Eigenschaften übereinstimmend mit xanthogensaurem Kali gefunden:

2 Ae O CS_2 + KS HS = Ae O 2 CS_2 KO + Ae S HS.

Chlorcalcium, Kupferchlorid und salpetersaures Silberoxyd verändern in alkoholischen Lösungen das schwefelkohlensaure Aethyloxyd nicht.

0,192 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,282 Kohlensäure und 0,120 Wasser.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	40,05
Wasserstoff	6,94
Sauerstoff	„
Schwefel	„

Die Formel: Ae O CS_2 verlangt:

Kohlenstoff	40,00
Wasserstoff	6,66.

Die Darstellung der Aetherart durch Destillation des Aethyl-Bioxysulfocarbonats ist umständlich und kostbar. Man erhält nämlich ungefähr nur den vierten Theil des ursprünglich angewandten Schwefelkohlenstoffs mit Aethyloxyd verbunden als schwefelkohlensaures Aethyloxyd. Der Rest des ersteren ist in anderer Weise verwandt, wie man aus nebenstehender Gleichung ersieht:

$$Ae\ S_2\ C_2 \left.\begin{matrix} S_2 \\ O_2 \end{matrix}\right\} = Ae\ O\ CS_2 + CO + S_2$$

$$Ae\ S_2\ C_2 \left.\begin{matrix} S_2 \\ O_2 \end{matrix}\right\} = Ae\ S\ CO_2 + CS_2 + S.$$

Wiederholt angestellte Versuche haben nun das übereinstimmende Resultat gegeben, dafs schwefelkohlensaures Aethyloxyd durch Zersetzung des xanthogensauren Kali's mit Chloräthyl leicht dargestellt werden kann. Eine alkoholische Lösung von xanthogensaurem Kali wird mit einer entsprechenden Menge Aethylchlorür versetzt und das Ganze 5 bis 6 Tage bei einer Temperatur von 12—18° sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit wird hierauf mit ihrem zweifachen Volum Wasser gemischt, um das ausgeschiedene Chlorkalium wieder aufzulösen und das gebildete schwefelkohlensaure Aethyloxyd abzuscheiden. Durch Waschen mit Wasser reinigt man das letztere von anhängendem Chlorkalium, Alkohol etc., trocknet alsdann über Chlorcalcium und unterwirft es der Destillation. Bis 200° geht nur wenig über; dagegen destillirt bei dieser Temperatur, dem Siedepunkt des schwefelkohlensauren Aethyloxyds, fast der ganze Inhalt der Retorte in die Vorlage ab. Zur vollständigen Reinigung wurde das Destillat noch einmal rectificirt. Der so gewonnene Körper hatte alle Eigenschaften des auf anderem Wege erhaltenen schwefelkohlensauren Aethyloxyds.

0,347 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,502 Kohlensäure und 0,199 Wasser.

In Procenten :

	berechnet nach der Formel : $AeO\ CS_2$	gefunden
Kohle	40,00	39,45
Wasserstoff	6,66	6,38.

Zersetzung des schwefelkohlensauren Aethyloxyds durch Ammoniak.

Mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit übergossen, verändert sich der Aether selbst nach mehreren Monaten nicht. Wird in

seine alkoholische Lösung ein Strom trocknes Ammoniakgas eingeleitet, so ist eine augenblickliche Einwirkung nicht zu bemerken. Dagegen war nach 24 Stunden eine vollkommene Verwandlung eingetreten.

Die Flüssigkeit lieferte ein Destillat, welches die Reactionen des Schwefelammoniums und den charakteristischen Geruch des Schwefeläthyls zeigte. Die Abscheidung letzterer Substanz liefs sich nicht bewerkstelligen, weil sie mit sehr viel Alkohol verdünnt war. Der Rückstand in der Retorte wurde im Wasserbad weiter eingedampft und zuletzt über Schwefelsäure mehrere Tage sich selbst überlassen. Fast der ganze Inhalt der Abdampfschale krystallisirte in grofsen rhombischen Pyramiden, welche in ihren Eigenschaften mit dem Xanthogenamid *) vollständig übereinstimmten.

0,432 Grm. gaben, im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,539 Kohlensäure und 0,257 Wasser.

In Procenten :

	Aeq.			gefunden
Kohle	6	36	34,28	34,03
Wasserstoff	7	7	6,66	6,61
Sauerstoff	2	16	15,23	»
Schwefel	2	32	30,47	»
Stickstoff	1	14	13,36	»
			100,00.	

Die Zersetzung läfst sich demnach durch die Gleichung : $2\,(Ae\,O\,CS_2 + NH_3) = Ae\,S,\,CO_2; CS\,NH_2 + Ae\,S + Am\,S$ ausdrücken.

Verwandlung des schwefelkohlensauren Aethyloxyds durch Kali.

Eine abgewogene Quantität des schwefelkohlensauren Aethyloxyds wurde in möglichst wenig 90procentigem Alkohol gelöst und

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 1.

die Flüssigkeit mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung, welche das doppelte Gewicht des angewandten Aethers an Kali enthielt, gemischt. Das Gefäfs, welches die Mischung enthielt, liefs man mehrere Stunden bei 10° und später einige Zeit in einem Eiskeller stehen. Die so gewonnenen Krystalle löste ich wiederholt in möglichst wenig Alkohol von 20° auf und liefs dieselben durch Abkühlen der Flüssigkeit bis 0° wieder auskrystallisiren.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung, welche ich kohlensaures Aethylkaliumsulfuret nennen will, wird durch die Formel: Ae S, 2 CO_2, KS ausgedrückt.

Die von der ersten Krystallisation abgepreſste Mutterlauge gab mit Blei, Silber und Kupferverbindungen gelbe Niederschläge und entwickelte einen durchdringenden, an Mercaptan erinnernden Geruch. Ein Theil derselben wurde mit Quecksilberoxyd einige Zeit digerirt, alsdann das Ganze filtrirt und der Rückstand auf dem Filter nach einigem Auswaschen mit verdünntem Weingeist wiederholt mit starkem Alkohol ausgekocht und die heifsen Auszüge schnell filtrirt. Bei dem Erkalten derselben setzten sich grofse Mengen weifser glänzender Blättchen von Quecksilbermercaptid ab.

0,620 Grm. dieser Blättchen, im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,340 CO_2, 0,167 Wasser und 0,389 Quecksilber.

In Procenten:

	Aeq.			gefunden
Kohle	4	24	14,90	14,95
Wasserstoff	5	5	3,10	2,99
Schwefel	2	32	19,84	„
Quecksilber	1	100	62,16	62,74
		161	100,00.	

Die gegenseitige Einwirkung zwischen Kali und schwefelkohlensaurem Aethyloxyd läfst sich demnach durch die Gleichung:

$2\,Ae\,O\,CS_2 + KO\,HO = Ae\,S, 2\,CO_2, KS + Ae\,S\,HS$ darstellen. Die Mutterlauge enthält neben den beiden eben erwähnten Körpern auch noch eine geringe Menge xanthogensaures Kali aufgelöst.

Kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret.

Wenn concentrirte Auflösungen dieser Verbindung schnell abgekühlt werden, so erhält man letztere in langen dünnen Nadeln, dagegen bei langsamer Krystallisation in farblosen, glänzenden, prismatischen Krystallen, die mit xanthogensaurem Kali isomorph zu seyn scheinen.

Das kohlensaure Aethyl-Kaliumsulfuret ist sehr leicht in Wasser löslich, ohne jedoch an der Luft Feuchtigkeit aufzunehmen und zu zerfliefsen. In wässeriger Auflösung zersetzt es sich nach mehreren Tagen, augenblicklich aber, wenn dieselbe gekocht wird, in kohlensaures Kali, Schwefelkalium, Mercaptan und Alkohol. Die Löslichkeit in Weingeist ist sehr von der Temperatur abhängig. Bei 15—20° nimmt er eine grofse Menge des Salzes auf, welche jedoch zum gröfsten Theil wieder auskrystallisirt, wenn die Flüssigkeit bis 0° abgekühlt wird. Diese Eigenschaft gestattet die Verbindung mit Leichtigkeit zu reinigen. Mit Alkohol gekocht zersetzt sie sich in kohlensaures Kali, Weingeist und Schwefelwasserstoff:

$(Ae\,S\,2\,CO_2\,KS + 3\,HO = Ae\,O\,HO + 2\,CO_2, KO + 2\,SH)$.

Von Aether wird diese Substanz sehr schwer aufgenommen. Setzt man Aether zu einer alkoholischen Lösung derselben, so schlägt sich der gröfste Theil des Aufgelösten in kleinen Nadeln nieder.

Uebergiefst man trocknes kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret, oder mischt man seine Auflösung in Wasser, mit Salzsäure, verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure, so zerfällt es sofort in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und ein Kalisalz dieser Säuren. Die Zersetzung wurde in einem pas-

senden Apparat vorgenommen, welcher so eingerichtet war, dafs die entweichenden Gase über Quecksilber aufgefangen werden konnten. Sie waren nicht brennbar, reagirten schwach sauer, wurden von Kalilauge absorbirt und gaben, mit Kalkwasser geschüttelt, einen weifsen und mit essigsaurem Bleioxyd einen schwarzen Niederschlag. In concentrirter Schwefelsäure löst sich kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret ohne Gasentbindung auf. Setzt man aber nur einige Tropfen Wasser zu der Lösung, so beginnt eine starke Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Dieser Versuch schien anzudeuten, dafs die Verbindung $AeS\ 2\ CO_2\ HS$, welche der Xanthogensäure hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich ist, durch trockne starke Säuren abgeschieden werden könne. Zu diesem Zweck brachte ich eine Quantität Kalisalz in ein Rohr, welches mit einem wohl abgekühlten Condensationsapparat in Verbindung stand und leitete längere Zeit einen Strom trocknes Salzsäuregas über dasselbe. Ein Theil der Verbindung wurde durch die Salzsäure unter Erwärmen in Chlorkalium, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zersetzt, die gröfsere Menge derselben erhielt sich jedoch unverändert. Nach Beendigung des Versuchs fand sich in der Vorlage eine kleine Menge Flüssigkeit, welche nur aus Salzsäure und Alkohol zu bestehen schien. Nach diesem Versuch zersetzt sich das kohlensaure Aethyl-Kaliumsulfuret durch trockne und wässerige Salzsäure in gleicher Weise. Auch bei Anwendung des Verfahrens, welches bei Darstellung der Xanthogensäure eingehalten wird, durch Eintragen der trocknen Kaliverbindung in Salzsäure, liefs das kohlensaure Aethyl-Wasserstoffsulfuret sich nicht darstellen.

Kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret wird durch die löslichen Salze der Alkalien und alkalischen Erden, durch schwefelsaures Kadmiumoxyd, schwefelsaures Nickeloxydul, schwefelsaures Zinkoxyd und Chromoxyd nicht gefällt. Schwefelsaures Kupferoxyd erzeugt einen gelblichen, mit einem ölartigen Körper

imprägnirten, essigsaures Bleioxyd einen weifsen krystallinischen und salpetersaures Silberoxyd einen weifsen käsigen Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid giebt es eine schwache, weifse Fällung, die anscheinend etwas Quecksilberchlorür beigemengt enthält, während auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein gelber ölartiger Körper abgeschieden wird. Jod zersetzt dasselbe, ähnlich wie xanthogensaures Kali, nach der Formel:

$$Ae\,S\,2\,CO_2\,KS + I = Ae\,S_2\,2\,CO_2 + KI.$$

I. 0,230 Grm. gaben, mit verdünnter Salzsäure abgedampft, 0,120 Chlorkalium.

0,333 Grm., mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Kali verbrannt, gaben 0,532 schwefelsauren Baryt.

II. 0,471 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,242 Chlorkalium.

In 100 Theilen:

	I.	II.
Kohle	»	»
Wasserstoff	»	»
Sauerstoff	»	»
Schwefel	21,96	»
Kalium	27,36	26,95.

Die Formel: $Ae\,S, 2\,CO_2, KS$ verlangt:

	Aeq.		
Kohle	6	36	24,94
Wasserstoff	5	5	3,46
Sauerstoff	4	32	22,20
Schwefel	2	32	22,17
Kalium	1	39,3	27,23
		144,3	100,00.

In einem Röhrchen erwärmt schmilzt diese Verbindung unter Schwärzung und Entwicklung eines nach $Ae\,O\,CS_2$ riechenden Dampfes, welcher sich an den kälteren Theilen des Apparats zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt. Erhitzt man

den Rückstand bis zum Glühen, so stöfst er geringe Mengen eines stechend riechenden Gases aus, ohne sich aber sonst bemerkbar zu ändern. Er erstarrt bei dem Erkalten zu einer schwarzen, in Wasser mit Sepiafarbe löslichen Masse, welche in feuchtem Zustand Silber stark schwärzt. Kocht man die wässerige Auflösung des kohlensauren Aethyl-Kaliumsulfurets mit Bleioxydhydrat und Kali, so entsteht Schwefelblei, kohlensaures Kali und Alkohol:

$$Ae\,S\,2\,CO_2\,KS + 2\,PbO\,HO + KO = 2\,PbS + 2\,KO\,CO_2 + Ae\,O\,HO.$$

In vollkommen trocknem Zustand läfst es sich unverändert aufbewahren. Wird es feucht in ein gut verschlossenes Glas eingefüllt, so zersetzt sich ein Theil nach längerer Zeit in Schwefelwasserstoff, saures kohlensaures Kali und Alkohol. Bei diesen Verwandlungen konnte der Alkohol unter den Zersetzungsproducten nie direct nachgewiesen werden. Da jedoch kein anderer Körper unter den letztern gefunden wurde, so läfst sich seine Anwesenheit, gestützt auf die Formel der zersetzten Verbindungen, mit ziemlicher Sicherheit annehmen.

Kohlensaures Aethyl-Bleisulfuret.

Es schlägt sich als weifses krystallinisches Pulver nieder, wenn man essigsaures Bleioxyd einer Auflösung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret zusetzt. Es darf weder ein Ueberschufs von essigsaurem Bleioxyd, noch des betreffenden Kalisalzes in Anwendung gebracht werden, weil in beiden das kohlensaure Aethyl-Bleisulfuret löslich ist. Es ist in Alkohol und Aether schwer, in Wasser nicht löslich. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel bleibt das Bleisalz in glänzendweifsen, concentrisch vereinigten Nadeln zurück, welche sich unter dem Mikroscop als prismatische Krystalle, an denen zwei gegenüberstehende Seitenflächen sehr ausgebildet sind, zu erkennen geben. Man erhält sie am besten, wenn das Salz in Alkohol von 50° aufgelöst und die Lösung an der Luft langsam verdampft wird.

Mit Wasser gekocht zersetzt es sich unter Bildung von Schwefelblei und eines eigenthümlich widrig riechenden Körpers. Für sich in einem Röhrchen erwärmt zerfällt es ungefähr bei 100° in Schwefelblei und eine an den kälteren Theilen des Apparats sich condensirende ätherartige Substanz. Essigsäure ist ohne Wirkung auf dasselbe, dagegen wird es von verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure leicht zersetzt. Jod verwandelt diesen Körper wie das entsprechende Kalisalz. Kalilauge löst das Salz in der Kälte zu einer klaren Flüssigkeit auf, die nach längerem Stehen, aber augenblicklich bei dem Erwärmen Schwefelblei absondert. Ammoniakflüssigkeit ist ohne Wirkung; Schwefelammonium bildet Schwefelblei und nicht weiter untersuchte Producte. Schwefelkalium zersetzt es leicht in Schwefelblei und kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret. In Wasser suspendirt, wird es durch eingeleitetes Schwefelwasserstoffgas in Schwefelblei und andere nicht näher erforschte Körper zersetzt.

I. 0,370 Grm., im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,235 Kohlensäure und 0,079 Wasser.

II. 0,512 Grm. gaben 0,320 Kohlensäure und 0,108 Wasser.
0,311 Grm. gaben, mit verdünnter Schwefelsäure zur Trocknifs abgedampft, 0,225 schwefels. Bleioxyd.

Aus diesen Daten berechnen sich für 100 Theile :

				I.	II.
Kohle	6	36	17,24	17,32	17,04
Wasserstoff	5	5	2,39	2,37	2,34
Sauerstoff	4	32	15,34	„	„
Schwefel	2	32	15,32	„	„
Blei	1	103,8	49,71	„	49,43
		28,8	100,000.		

Kohlensaures Aethyl-Silbersulfuret.

Diese Verbindung fällt in weifsen Flocken nieder, wenn Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret gemischt werden. Der Niederschlag vereinigt sich bald zu einer pflasterähnlichen Masse, die nicht ausgewaschen werden kann. Doch gelingt es, wenn man nur eine kleine Menge darstellt und diese auf dem Filter vermittelst einer Spritzflasche immer in Wasser suspendirt erhält, so dafs sie sich nicht in der Spitze des Filters ansammeln kann, eine zur Analyse geeignete Substanz zu bekommen. Dieser Körper ist sehr leicht zersetzbar, gelindes Erwärmen für sich oder in Berührung mit Wasser schwärzt denselben und bewirkt die Abscheidung von Schwefelsilber. Die gleiche Wirkung bringt alsbald directes und nach längerer Zeit zerstreutes Licht hervor. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen ihn ähnlich wie die Bleiverbindung. Bei dem schnellen Erhitzen für sich sintert er zu einer theerähnlichen Masse zusammen. Schwefelkalium bildet sogleich Schwefelsilber und kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret.

0,465 Grm. gaben durch Zersetzung mit Schwefelammonium 0,274 Schwefelsilber.

In Procenten :

	berechnet	gefunden
Silber	50,70	51,31.

Kohlensaures Aethyl-Zinksulfuret.

Wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret mit einer gesättigten Zinkvitriollösung mischt, so entsteht keine Fällung. Dampft man die Flüssigkeit im luftleeren Raum ein, so zersetzt sich ein Theil des gebildeten kohlensauren Aethyl-Zinksulfurets unter Entbindung von Kohlensäure und Abscheidung von Schwefelzink. Die trockne Masse wird mit wenig absolutem Alkohol extrahirt, um schwefelsaures Kali, sowie das aus der Zersetzung des Zinksalzes

hervorgegangene Schwefelzink abzuscheiden und das noch unzersetzte kohlensaure Aethyl-Zinksulfuret in Lösung zu bekommen. Verdunstet man diese Flüssigkeit unter der Luftpumpe, so wird wieder ein kleiner Theil des Salzes zersetzt, während die bei weitem gröfsere Menge desselben unverändert mit etwas Schwefelzink verunreinigt gewonnen wird. Es gelang mir nicht, die Verbindung in einem zur Analyse geeigneten Zustand zu bekommen.

In dieser Weise erhalten bildet es einen weifsen talkartigen Körper, welcher ziemlich leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Bei längerem Stehen der Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur, oder wenn dieselben gelinde erwärmt werden, scheiden sie Schwefelzink und Kohlensäure ab. Die übrigen Verwandlungen dieser Substanz sind im Allgemeinen denen der Kali- und Bleiverbindung ähnlich.

Kohlensaures Schwefeläthyl.

Wird bei der Destillation des Aethyl-Bioxysulfocarbonats mit schwefelkohlensaurem Aethyloxyd und freiem Schwefelkohlenstoff gemengt erhalten. Durch Zersetzung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret mit Aethylchlorür wurden nur geringe Mengen kohlensaures Schwefeläthyl gewonnen. Das Kalisalz hatte sich während der langen Zeit, die zu einer solchen Umsetzung mit Chloräther nöthig war, gröfstentheils in kohlensaures Kali, Schwefelwasserstoff und Alkohol verwandelt. Es stellt eine farblose, angenehm ätherartig riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit dar, kocht bei 161—162° und hat ein spec. Gew. von 1,032 bei 1° C. Wird nicht von Wasser, aber sehr leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Salzsäure verändert das kohlensaure Schwefeläthyl nicht; Schwefelsäure mischt sich damit und wenn man erwärmt, so entwickelt sich schweflige Säure. Verdünnte Salpetersäure äufsert keine Einwirkung auf diese Verbindung, dagegen wird sie in der

Wärme von concentrirter Säure unter Entwicklung von salpetriger Säure zersetzt. Geglühtes Quecksilberoxyd läfst sich, ohne eine Veränderung zu erleiden, damit kochen. Eine alkoholische Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, mit kohlensaurem Schwefeläthyl gemischt, einige Stunden bei 10 bis 15° digerirt und zuletzt in Eiswasser auf 0° abgekühlt, scheidet Krystalle von Ae S 2 CO_2 KS ab. Die Mutterlauge riecht stark nach Mercaptan :

2 Ae S CO_2 + KS HS = Ae S 2 CO_2 KS + Ae S HS.

Mischt man eine alkoholische Kalilösung mit kohlensaurem Schwefeläthyl und stellt das Gefäfs längere Zeit an einen kühlen, etwa 5° warmen Ort, so findet man, dafs die Flüssigkeit, vorausgesetzt, dafs sie hinlänglich concentrirt war, zu einer aus Ae S 2 CO_2 KS bestehenden Krystallmasse erstarrt. Auf dem Boden des Gefäfses sammelt sich eine klare, durchsichtige, ölartige Schicht, welche wohlausgebildete rhombische Tafeln enthält. Es ist diefs seine concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali, aus der ein Theil des Salzes auskrystallisirt ist. Um sicher zu seyn, dafs die in dem obern Theil des Gefäfses enthaltenen prismatischen Krystalle nichts anderes als kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret waren, reinigte ich dieselben durch Umkrystallisiren, stellte das Bleisalz aus denselben dar und unterwarf letzteres der Analyse.

0,424 Grm. gaben 0,263 CO_2 und 0,091 HO.

In 100 Theilen :

	gefunden	berechnet nach der Formel : Ae S 2 CO_2, Pb S
Kohlenstoff	16,91	17,24
Wasserstoff	2,38	2,39

Die Mutterlauge enthält aufserdem noch Schwefelkalium und Mercaptan. Die Zersetzung ist demnach folgende: Wenn Kaliumoxydhydrat auf Ae S CO_2 einwirkt, so entsteht erst Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und kohlensaures Aethyloxydkali. Letztere Substanz, welche in wässerigem Alkohol nicht bestehen

kann, zerfällt in kohlensaures Kali und Aethyloxydhydrat. Wir haben oben gesehen, dafs Kaliumsulfhydrat mit Ae S CO_2 Mercaptan und kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret bildet :

$$Ae\,S\,2\,CO_2\,Ae\,S + 2\,KO\,HO = Ae\,O\,2\,CO_2\,KO + Ae\,O\,HO + KS\,HS.$$

Ae O $2\,CO_2$ KO zerfällt bei Gegenwart von Kali und wässerigem Weingeist in :

$$Ae\,O\,HO \text{ und } 2\,(KO,\,CO_2)$$

$$2\,Ae\,S\,CO_2 + KS\,HS = Ae\,S\,2\,CO_2\,KS + Ae\,S\,HS.$$

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Ae S CO_2 trocknes Ammoniakgas, so findet eine tief eingreifende Zersetzung statt. Die Flüssigkeit riecht schwach nach Schwefelammonium und giebt, bis zum Krystallisationspunkt abgedampft, ein in langen, gelben Nadeln krystallisirendes Salz. Zwischen diesen gelben Krystallen befindet sich noch ein farbloser gallertartiger Stoff, der mit gefällter Kieselsäure grofse Aehnlichkeit besitzt. Beide lösen sich wieder leicht in Wasser und Alkohol auf und lassen sich durch Krystallisation nicht trennen. Mit Blei-, Kupfer- und Quecksilbersalzen giebt die wässerige Lösung dieser Körper schwarze Niederschläge. In einer andern Abhandlung werde ich ausführlicher auf dieselben zurückkommen.

I. 0,145 Grm. kohlensaures Schwefeläthyl gaben 0,236 Kohlensäure und 0,099 Wasser.

II. 0,148 Grm. gaben 0,239 Kohlensäure und 0,102 Wasser.
0,218 Grm., mit einem Gemenge von Kupferoxyd und kohlensaurem Kali im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,392 schwefelsauren Baryt.

Aus diesen Daten berechnet sich für 100 Theile :

				I.	II.
Kohle	5	30	44,77	44,38	44,04
Wasserstoff	5	5	7,46	7,58	7,65
Sauerstoff	2	16	23,89	„	„
Schwefel	1	16	23,88	„	24,71
		67	100,00.		

Zersetzung des kohlensauren Aethyl-Kaliumsulfurets mit schwefelsaurem Kupferoxyd.

Einer concentrirten Lösung des Kalisalzes wurde so lange schwefelsaures Kupferoxyd zugefügt, als ein Niederschlag entstand. Derselbe war im Moment seiner Entstehung weifs, wurde jedoch nach einigen Minuten gelblich gefärbt und in eine schmierige, sich fest an das Glas anlegende Masse verwandelt. Der zuerst entstehende Niederschlag bestand aus kohlensaurem Aethyl-Kupfersulfuret, welches sich sehr bald nach seiner Ausscheidung in zwei neue Körper $3(AeS_2CO_2CuS) + CuS$ und $C_{12}H_{10}O_8S_8$ zerlegt. Um beide von einander zu trennen, wurden sie auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen, darauf in kaltem Alkohol aufgelöst und nach dem Filtriren diese Flüssigkeit im luftleeren Raum abgedampft. Der trockne Rückstand hinterläfst, mit Aether wiederholt digerirt und zuletzt mit Wasser ausgewaschen, kohlensaures Aethyl-Kupfersulfuret mit Kupfersubsulfuret, welches im luftleeren Raum getrocknet wird. Die gewonnenen Aetherauszüge gaben nach dem Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft die oben erwähnte Verbindung: $C_{12}H_{10}O_8S_8$ als schwach gelblich gefärbtes Oel.

Kohlensaures Aethyl-Kupfersulfuret mit Kupfersubsulfuret.

Diese Verbindung erhält man nach dem eben angegebenen Verfahren rein. Von Wasser wird sie nicht, vom Aether sehr schwer, ungefähr nur zu einigen $\frac{1}{1000}$ Theilen aufgenommen. Alkohol löst sie ziemlich leicht auf und scheidet dieselbe bei seinem Verdunsten als ein nicht krystallinisches gelbes Pulver wieder ab. Dieser Körper verwandelt sich bei dem Erhitzen für sich in einem Röhrchen bei einer unter 100° liegenden Temperatur in eine theerartige Masse, aus der bei stärkerem Erwärmen ein ätherartiges Liquidum entwickelt wird. Mit verdünnter Schwefelsäure verändert er sich in der Kälte nicht, concentrirtere Säure löst ihn ohne Gasentwicklung auf; wird

diese Lösung mit Wasser vermischt, so schlägt sich ein braunes flockiges Pulver, unter schwacher Gasentwicklung nieder. Salzsäure, sowohl im verdünnten, als im concentrirten Zustand, bewirkt sehr leicht eine Zersetzung in Kupferchlorid und gasförmige, nach Aether riechende Körper. Concentrirte Essigsäure verwandelt ihn in der Kälte langsam, bei gelindem Erwärmen ziemlich schnell, in einen ölartigen Körper, der noch unzersetzte Substanz eingeschlossen enthält und vor der weiteren Einwirkung der Säure schützt. Ammoniak entzieht ihr Kupfer unter Abscheidung einer ölartigen Substanz. Kalilauge färbt sie dunkler gelb unter theilweiser Auflösung zu einer blauen Flüssigkeit — Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben Schwefelkupfer und nicht weiter untersuchte Producte. Salpetersäure verwandelt sie in eine schmierige gelbe Masse.

I. 0,185 Grm. gaben, im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,153 Kohlensäure und 0,056 Wasser.

0,182 Grm. gaben, mit einem Gemisch von kohlensaurem Kali und chlorsaurem Kali verbrannt, 0,271 schwefelsauren Baryt.

II. 0,190 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,157 Kohlensäure und 0,056 Wasser.

0,416 Grm., mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,694 schwefelsauren Baryt.

0,342 Grm. gaben, durch Auflösen in Salzsäure, Abdampfen mit Salpetersäure und Fällen mit überschüssiger verdünnter Kalilauge, 0,143 Kupferoxyd.

Diese Daten geben für 100 Theile :

	I.	II.
Kohlenstoff	22,55	22,53
Wasserstoff	3,36	3,27
Sauerstoff	„	„
Schwefel	20,47	22,93
Kupfer	„	33,38.

Die Formel : 3 [Ae S 2 CO_2 Cu S] + Cu S verlangt:

	Aeq.		
Kohle	18	108	22,04
Wasserstoff	15	15	3,06
Schwefel	7	112	22,85
Sauerstoff	12	96	19,59
Kupfer	5	159	32,46
		490	100,00.

Saures kohlensaures Aethylbisulfuret mit saurem kohlensaurem Aethylsulfuret.

Da die Kupferverbindung 3 (Ae S 2 CO_2 Cu S) + Cu S nicht unlöslich in Aether ist, so erhält man es nach dem Verdunsten desselben von etwas beigemengtem Kupfersalz grünlich gefärbt. Diese Verunreinigung läfst sich leicht durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entfernen. Mit Wasser gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet stellt es ein farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum dar, das nicht destillirt werden kann, sondern bei dem Erwärmen in andere Aetherarten und eine gelbe krystallinische Substanz, wahrscheinlich Schwefel, zerfällt. Es wird nicht von Wasser, aber leicht von Alkohol und Aether aufgenommen. Mit alkoholischer Kalilösung erwärmt, entsteht Schwefel, kohlensaures Kali und ein Salz, welches nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret ist. Salzsäure äufsert keine Einwirkung, Salpetersäure verändert es in der Kälte nicht, zersetzt es aber unter Entwicklung von Stickoxyd bei dem Erwärmen.

I. 0,146 Grm. gaben 0,198 Kohlensäure und 0,068 Wasser.
0,208 Grm., mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, gaben 0,423 schwefelsauren Baryt.

II. 0,174 Grm. gaben, in einem Verbrennungsrohr mit chromsaurem Kali *) verbrannt, 0,320 schwefelsauren Baryt.

In Procenten :

	I.	II.
Kohlenstoff	36,98	»
Wasserstoff	5,17	»
Sauerstoff	»	»
Schwefel	27,95	25,28.

Die Formel : $Ae\,S_2\,2\,CO_2 + Ae\,S\,2\,CO_2$ verlangt :

	Aeq.		
Kohle	12	72	37,11
Wasserstoff	10	10	5,15
Sauerstoff	8	64	32,99
Schwefel	3	48	24,75
		194	100,00.

Die Bildung dieser Körper läfst sich durch folgende Gleichung darstellen :

$$5\,(Ae\,S\,2\,CO_2\,Cu\,S) = 3\,(Ae\,S\,2\,CO_2\,Cu\,S) + Cu\,S, + (Ae\,S_2\,2\,CO_2 + Ae\,S\,2\,CO_2).$$

Einwirkung des Jods auf kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret.

In eine alkoholische Auflösung dieses Körpers wurde nach und nach so lange Jod eingetragen, bis die Flüssigkeit braun gefärbt erschien, der Ueberschufs des Jods alsdann durch etwas

*) Der Schwefel läfst sich bekanntlich in flüchtigen Verbindungen nach den bisher üblichen Methoden sehr schwierig bestimmen. Besser gelingt diefs, wenn man die Substanzen mit einer Mischung von gleichen Aequivalenten chromsaurem Kali und kohlensaurem Kali in einem Verbrennungsrohr glüht, darauf in Salzsäure löst, die noch vorhandene Chromsäure mit Alkohol reducirt und die Schwefelsäure durch Chlorbarium fällt. Diese Versuche, welche mit reinem Schwefel und verschiedenen anderen Körpern von bekanntem Schwefelgehalt angestellt wurden, gaben sehr befriedigende Resultate. In einer besondern Notiz werde ich in der Kürze ausführlich auf diese Bestimmungen zurückkommen.

Ae S 2 CO_2 KS wieder entfernt. Hierauf mit ihrem zweifachen Volum Wasser verdünnt, schied sich in der Gestalt eines farblosen Oels die Verbindung Ae S_2 2 CO_2 ab. Sie wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet. Die Mutterlauge davon enthielt nur Jodkalium. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die nicht von Wasser, aber sehr leicht von Alkohol und Aether aufgenommen wird. Nimmt der Wassergehalt des Alkohols zu, so verringert sich die Löslichkeit des sauren kohlensauren Aethylbisulfurets sehr bedeutend. Während absoluter Alkohol beinahe in jedem Verhältnifs damit mischbar ist, nimmt 40procentiger Spiritus nur noch kleine Mengen davon auf. Schwerer wie Wasser. Auf Papier macht es einen Fettfleck. In einem Röhrchen erhitzt entwickeln sich im Anfang der Erwärmung Gasblasen und eine angenehm riechende Aetherart; nach und nach wird es dickflüssiger und färbt sich dunkelgelb, während ein stechend riechender Dampf entweicht. Läfst man nun erkalten, so erstarrt fast der ganze Rückstand zu einer amorphen schwefelgelben Masse. Die alkoholische Lösung dieser Verbindung verhält sich gegen Kali analog dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat, es bildet sich Ae S 2 CO_2 KS, Schwefelkalium und Schwefel wird ausgeschieden. Quecksilberchlorid, Platinchlorid und essigsaures Bleioxyd bringen mit derselben keine Niederschläge hervor. Dieser Körper, welcher in seinen verschiedenen Beziehungen dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat sehr ähnlich ist, unterscheidet sich durch eine gröfsere Beständigkeit von demselben. Man kann ihn mit Schwefelsäure und Salpetersäure mischen, ohne dafs er verändert wird. Erst bei dem Kochen mit diesen Substanzen findet eine Zersetzung statt. Leitet man in seine alkoholische Lösung Ammoniak, so scheidet sich Schwefel ab, es wird Schwefelammonium, kohlensaures Ammoniak und wahrscheinlich Urethan gebildet. Nachdem die Einwirkung des Ammoniaks beendet war, wurde die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und im

Wasserbad bis zur Syrupdicke abgedampft. Nach dem Erkalten war das Ganze zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Durch Auflösen derselben in Alkohol und langsames Verdunsten des letztern erhielt ich prismatische Krystalle, die ihrer geringen Menge wegen nicht genauer untersucht werden konnten. Die von 2 bis 3 Grm. saurem kohlensaurem Aethylbisulfuret erhaltene Quantität reichte nur zu einigen Reactionen hin. Später werde ich auf diesen Körper zurückkommen. Gestützt auf die Analogie, welche das saure kohlensaure Aethylbisulfuret in seinen sonstigen Beziehungen mit dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat darbietet, glaube ich annehmen zu dürfen, dafs die Zersetzung des ersteren durch Ammoniak eine Substanz liefert, deren Verhältnifs zum Xanthogenamid am einfachsten durch folgende Formeln ausgedrückt wird :

$$Ae\,S\;CO_2;\;CS\;\overline{N}H_2 = \text{Xanthogenamid.}$$
$$Ae\,O,\;CO_2;\;CO\;\overline{N}H_2.$$

Letzterer Körper hat die Zusammensetzung des Urethans. Die hier ausgesprochene Vermuthung wird durch die übrigen Zersetzungsproducte des sauren kohlensauren Aethylbisulfurets mit Ammoniak, sowie durch die oben erwähnten Reactionen unterstützt. Die Analyse des $Ae\,S_2\;2\;CO_2$ hat folgendes Resultat geliefert :

I. 0,246 Grm., im luftleeren Raum getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,311 Kohlensäure und 0,104 Wasser.

II. 0,179 Grm. gaben 0,228 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohle	34,47	34,73
Wasserstoff	4,70	4,71
Sauerstoff	„	„
Schwefel	„	„

Die Formel : $Ae\,S_2\;2\;CO_2$ verlangt :

Kohlenstoff	34,28
Wasserstoff	4,76
Sauerstoff	30,49
Schwefel	30,47
	100,00.

Wenn man im kohlensauren Aethyloxyd-Kali nacheinander 2, 4 und dann 6 Atome Sauerstoff durch äquivalente Mengen Schwefel substituirt, so bekommt man Körper, deren Zusammenhang am besten durch folgende Formeln dargestellt wird :

$$\begin{array}{l} Ae\,O\;2\;CO_2\;KO \\ Ae\,S\;2\;CO_2\;KS \\ Ae\,S\;2\;C\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\;KS \\ Ae\,S\;2\;CS_2\;KS. \end{array}$$

Die drei ersten Glieder dieser Reihe sind bekannt. Bis jetzt ist nur die der Verbindung Ae S 2 CS_2 KS entsprechende Aetherart dargestellt. Die beiden mittleren Glieder, mit denen ich mich vorzugsweise beschäftigt habe, sind nicht allein isomorph, sondern auch in ihren chemischen Eigenschaften einander sehr ähnlich. Der leichtern Uebersicht wegen will ich einige Verbindungen, die aus ihnen durch Zersetzung mit andern Reagentien erhalten werden, hier folgen lassen :

Ae O 2 CS_2 KO xanthogensaures Kali.

Ae O 2 CS_2 Pb O „ Bleioxyd.

Ae O 2 CS_2 Zn O „ Zinkoxyd.

Ae O 2 CS_2 Ag O „ Silberoxyd.

Ae O 2 CS_2 Ae O „ Aethyloxyd.

3 (Ae O 2 CS_2 Cu O) + Cu S xanthogensaures Kupferoxyd mit Kupfersubsulfuret.

Ae O_2 2 CS_2 + Ae S $C_2\begin{matrix}O_2\\S_2\end{matrix}$ saures schwefelkohlensaures Aethylbioxyd mit kohlensaurem Aethylsulfocarbonat.

Ae O_2 2 CS_2 saures schwefelkohlensaures Aethylbioxyd (Aethyl-Bioxysulfocarbonat).

Ae S, CO_2; CN H_2 S Xanthogenamid.

Substituirt man in diesen Verbindungen 2 Atome Sauerstoff für 2 Atome Schwefel, so erhält man :

Ae S 2 CO_2 KS kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret.

Ae S 2 CO_2 Pb S „ Aethyl-Bleisulfuret.

Ae S 2 CO_2 Zn S „ Zinksulfuret.

Ae S 2 CO_2 Ag S „ Silbersulfuret.

Ae S 2 CO_2 Ae S „ Aethylsulfuret.

3 (Ae S 2 CO_2 Cu S) + Cu S kohlensaures Aethyl-Kupfersulfuret mit Kupfersubsulfuret.

Ae S_2 2 CO_2 + Ae S 2 CO_2 saures kohlensaures Aethyl-Bisulfuret mit saurem kohlensaurem Aethylsulfuret.

Ae S_2 2 CO_2 saures kohlensaures Aethyl-Bisulfuret.

Ae O, CO_2; C NH_2 O Urethan.

Das sogenannte xanthogensaure Kupferoxydul betrachtete man bisher, gestützt auf die Angaben von Zeise, nach der Formel: Ae O 2 CS_2 Cu O zusammengesetzt. Durch die Analyse dieses Körpers, welche in einer spätern Arbeit publicirt werden wird, habe ich mich überzeugt, dafs sich xanthogensaures Kali zu Kupfersalzen genau so verhält, wie kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret zu schwefelsaurem Kupferoxyd, und dafs dem xanthogensauren Kupferoxydul die oben angeführte Formel : 3 (Ae O 2 CS_2 Cu O) + Cu S zukommt.

Berücksichtigt man noch, dafs schwefelkohlensaures Aethyloxyd mit Kaliumsulfhydrat xanthogensaures Kali, mit Kaliumoxydhydrat aber kohlensaures Aethyl-Kaliumsulfuret hervorbringt, so wird es mehr als wahrscheinlich, dafs die Verbindungen :

Ae O 2 CS_2 MO

Ae S 2 CO_2 MS

gleiche Constitution besitzen. Die Stelle, welche in der einen der Sauerstoff einnimmt, ist in der andern durch Schwefel ausgefüllt. Die Siedpunkte der entsprechenden Aetherarten sind um eine constante Gröfse von einander entfernt :

	Siedpunkt	Diff.
Ae O CO_2	126°	—
Ae S CO_2	162°	36
Ae S $C\begin{matrix}O\\S\end{matrix}$	200°	38
Ae S CS_2	237°	37.

Löwig und Schweizer haben die Verbindung Ae S CS_2 zuerst dargestellt und gaben den Siedpunkt derselben bei 160° an. Bei Wiederholung des Versuchs fand ich, dafs das vor 237° übergehende kein Aethylsulfocarbonat ist, sondern dafs selbst bei wiederholter Rectification erst zwischen 237—240° dieser Körper überdestillirt.

I. Zwischen 217—230° gewonnen.

0,149 Grm. gaben 0,214 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

II. Bei 238° destillirt.

0,137 Grm. gaben 0,180 Kohlensäure und 0,077 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
Kohle	39,17	35,83
Wasserstoff	6,86	6,24
Schwefel	»	»

Die Formel : Ae S CS_2 verlangt :

Kohlenstoff	36,14
Wasserstoff	6,02
Schwefel	57,84
	100,00.

Berechnet man das Atomvolumen der drei zuerst angeführten Aetherarten in der Weise, dafs man ihr Atomgewicht durch die zugehörigen spec. Gew. dividirt, so bekommt man folgende Zahlen :

Ae O CO_2	60
Ae S CO_2	65
Ae S $C\begin{matrix}O\\S\end{matrix}$	70.

Das spec. Gew. des Aethylsulfocarbonats konnte ich wegen der geringen Menge des mir zu Gebot stehenden reinen Materials nicht bestimmen.

Ich mufs es unentschieden lassen, ob die beobachtete Thatsache, dafs der Siedepunkt dieser Aethylverbindungen um 37° wächst, wenn 1 Aeq. Schwefel für 1 Aeq. Sauerstoff substituirt wird, zufällig oder die nothwendige Folge eines Gesetzes ist.

Die Formeln, welche für die in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen angenommen sind, entsprechen im Allgemeinen den gewöhnlichen Ansichten nicht. Die Erfahrungen in der anorganischen Chemie, welche man als mafsgebend bei der Betrachtung organischer Verbindungen zu Grunde legt, hatten uns bis auf die neueste Zeit mit keinem Salz bekannt gemacht, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften unzweideutig auf die Vereinigung einer Sauerstoffsäure mit einer Schwefelbase, oder einer Schwefelsäure mit einer Sauerstoffbasis hingewiesen hätte. Berzelius und mit ihm viele Chemiker, nehmen daher für das xanthogensaure Kali die Formel: $AeO\ CO_2$, $KO\ CO_2 + 2$ [$AeS\ CS_2$, $KS\ CS_2$] an, indem sie von der Einwirkung des Kali's auf die Schwefelverbindungen des Arsens ausgehen. Hauptsächlich wird diese Betrachtungsweise durch das Verhalten des xanthogensauren Kali's gegen Kupfersalze unterstützt. Das sogenannte xanthogensaure Kupferoxydul ist nämlich eine Verbindung von 1 Atom Kupfersubsulfuret mit 3 Atomen $Ae\ O\ 2\ CS_2\ CuO$, welche nach der Formel:

$$Ae\ O\ CO_2,\ Cu\ O\ CO_2 + 2\ (Ae\ S\ CS_2,\ Cu\ S\ CS_2)$$

von Berzelius gleich einem Aequivalent Aethyl-Kupfer-Oxysulfocarbonat sind. Hiergegen läfst sich aber einwenden, dafs wir Doppelsalze kennen, in denen 1 Aeq. des einen mit 2 oder 3 Aeq. des andern Salzes vereinigt sind und dafs sich nach der obigen complicirten Formel die Bildung von $AeO_2\ 2\ CS_2 + AeS\ C_2\overset{S_2}{O_2}\Big\}$ nicht gut einsehen läfst.

$$5\,[Ae\,O\,CO_2,\ Cu\,O\,CO_2 + 2\,(Ae\,S\,CS_2,\ Cu\,S\,CS_2)]$$
$$= 3\,[Cu\,S + (Ae\,O\,CO_2,\ Cu\,O\,CO_2 + 2\,[Ae\,S\,CS_2,\ Cu\,S\,CS_2])]$$
$$+ 2\,(Ae\,O_2\,C_2\,O_4)\,(Ae\,S_2\,2\,CS_2),\ 3\,(Ae\,S\,2\,CS_2.)$$

Nach der andern Formel:

$$5\,(Ae\,O\,2\,CS_2,\ Cu\,O) = 3\,(Ae\,O\,2\,CS_2\ Cu\,O)$$
$$+ Cu\,S,\ +\ Ae\,O_2\,2\,CS_2,\ Ae\,S\,C_2\overset{S_2}{O_2}\Big\}.$$

Aethyl-Bioxysulfocarbonat verwandelt sich mit Ammoniak in xanthogensaures Ammoniumoxyd, Schwefel und Xanthogenamid. Durch die sorgfältigste Untersuchung dieses Processes konnte aufser den genannten kein anderes Zersetzungsproduct aufgefunden werden.

Digerirt man Xanthogenamid einige Zeit mit Kalilösung in gelinder Wärme, so findet man nach der Neutralisation des freien Kali's mit Salzsäure in der Flüssigkeit nur Schwefelcyankalium und Alkohol.

Man wird leicht einsehen, dafs sich die Einwirkung des Ammoniaks auf das Aethyl-Bioxysulfocarbonat und die des Kali's auf Xanthogenamid am einfachsten aus den Formeln:

$$Ae\,O_2\,2\,CS_2$$
$$Ae\,S,\ CO_2;\ C\ \overline{NH_2}\ S$$

ableiten lassen.

Wird eine Auflösung von kohlensaurem Aethyl-Kaliumsulfuret mit Salzsäure zersetzt, oder kocht man dieselbe, so bekommt man Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Alkohol:

$$Ae\,S\,2\,CO_2\,KS + 3\,HO = KO\,2\,CO_2 + 2\,HS$$
$$+ Ae\,O\,HO.$$

Im Sinne der Berzelius'schen Ansicht müfste das kohlensaure Aethyl-Kaliumsulfuret aus 2 Atomen kohlensaurem Aethyloxyd-Kali und 1 Atom Aethyl-Kaliumsulfocarbonat bestehen. Schwefelkohlenstoff ist aber ein so beständiger Körper, dafs man wohl annehmen darf, dafs er durch stärkere Säuren aus seinen Verbindungen unverändert ausgefällt wird, und nicht, wie man

oben sieht, bei Berührung mit Wasser in Schwefelwasserstoff und Kohlensäure zerfällt. Wenigstens wird aus allen anorganischen Verbindungen des Kohlensulfids mit Schwefelbasen dasselbe unzersetzt oder in Verbindung mit Schwefelwasserstoff durch stärkere Säuren abgeschieden.

Die Verbindung der Kohlensäure mit Aethylsulfuret ist nicht ungewöhnlicher, als die der schwefligen Säure mit Schwefeläthyl, der Chromsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure mit Chlorkalium, des schwefelsauren Silberoxyds mit Schwefelsilber und des Aluminiumchlorids mit Schwefelwasserstoff.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber den Kaligehalt des Blutes;

von *C. Enderlin*,

Dr. der Medicin in Carlsruhe.

Briefliche Notiz an J. L.

In den folgenden Zeilen will ich mir erlauben, auf eine den „Kaligehalt" des Blutes betreffende Beobachtung zurückzukommen, die ich im Sommer 1844 bei der Analyse der Blutasche einer Frau machte, damals aber, mit vielen anderen Forschern in der falschen Ansicht befangen, dafs Kalisalze in dem Blute die Natronsalze in ihren Functionen zu vertreten im Stande seyen (oder auch umgekehrt), nicht so zu würdigen verstand, als sie es ohne Zweifel verdiente!

Nach der Veröffentlichung Ihrer für die Physiologie nicht minder als für die Medicin und Diätetik wichtigen vergleichenden Untersuchungen über die Fleischflüssigkeit und das Blut, die uns den Eingang in ein bisher dunkles und nicht bebautes Gebiet lichteten, kam mir diese Analyse wieder zu Gesicht und ich betrachtete dieselbe jetzt mit ganz anderen Augen.

Aus Ihren Untersuchungen ergab sich das höchst interessante Resultat, dafs unter den *alkalischen* Basen in der Blutflüssigkeit *das Natron (und Chlornatrium)*, in der Fleischflüssigkeit aber das *Kali (und Chlorkalium)* bei weitem überwiegend seyen. — Ferner überwiegt nach Ihren Versuchen in dem Blute *die Kalkerde*, in der Fleischflüssigkeit *die Bittererde*.

Wie Sie aus der diesen Zeilen beigegebenen kleinen Tabelle ersehen werden, sind meine Bestimmungen in Beziehung auf das relative Verhältnifs des Kali's zum Natron in dem Blute verschiedener Thiere und des Menschen in dem *vollkommensten Einklange* mit Ihren Untersuchungen.

Nur *in einem* Falle fand ich einen so grofsen Kaligehalt, dafs er dem der Fleischflüssigkeit nahe kommt.

Diese Abweichung von der Regel schien wichtig genug, um mich zu einer Wiederholung meiner Analyse (im Sommer 1847) zu veranlassen, und ich schätzte mich glücklich, noch von dem Blute jener Frau aufbewahrt zu haben. — Sie stimmte mit der Analyse vom Jahre 1844 überein.

Die Frau, die dieses Blut lieferte, befand sich in dem *vierten Monate nach der Niederkunft* und hatte seit einem Monate wegen Brustleiden *das Stillungsgeschäft aufgegeben*.

Die Anführung dieser Momente ist nothwendig, denn es scheint mit ihnen, wie sich bald zeigen wird, die beobachtete Anomalie in einem *wesentlichen* Zusammenhange zu stehen.

Ich lasse meine Bestimmungen hier folgen :

Verhältnifs der Kalimenge zu der des Natrons (Chlornatrium mit eingerechnet) in verschiedenen Blutaschen.

Natron = 100 angenommen. Ich fand in der :

	Natron	Kali
Blutasche des Menschen (Mannes) auf	100	6,5
„ „ Ochsen I. „	100	13,5
„ „ „ II. „	100	5,5

	Natron	Kali	
Blutasche des Hammels auf	100	0,0	auf 0,736 Chlormetalle kein Kaliumplatinchlorid. *)
„ „ Kalbes „	100	44,3	
„ der Taube I. „	100	43,9	
„ „ „ II. „	100	46,8	
Serumasche einer Schwangeren im 6ten Monate der Schwangerschaft	100	1,6	
Serumasche derselben Schwangeren 1½ Monate vor der Geburt . .	100	1,2	
Serumasche derselben Frau, 4 Monate nach der Geburt	100	3,8	
Cruorasche derselben Frau, 4 Monate nach der Geburt	100	418,0	1844 analysirt.
Cruorasche derselben Frau, 4 Monate nach der Geburt	100	354,0	1847 „ **)

Es mufs sich beim Glühen der Chlormetalle etwas Chlorkalium verflüchtigt haben und daher die Differenz kommen!

Henneberg erhielt in der:

Hühnerblutasche auf	100	40,8
Ochsenblutasche „	100	5,9
Pferdeblutasche „	100	9,5.

Das Verhältnifs der Kalkerde zu der Bittererde war in obiger Blutkuchenasche ebenfalls ein anderes, und zwar hatte die Bittererde zugenommen. Ich erhielt:

	4 Monate *nach* der Niederkunft		1½ Monate *vor* der Niederkunft
	I.	II.	
Kalkerde	1,62	1,63	2,44
Bittererde	1,62	1,57	0,70.

Der Eisengehalt zeigte eine *Zunahme nach* der Geburt, das Chlornatrium eine *Abnahme nach* der Geburt.

---

*) Bei *jungen* Thieren scheint nach meinen Beobachtungen constant der Kaligehalt des Blutes gröfser zu seyn!

**) Der überwiegende Theil der Alkalimetalle des Blutes ist mit Chlor verbunden und geht in das Serum über, so dafs man aus der Analyse der Blutkuchenasche nicht wohl auf die Zusammensetzung der Asche des ganzen Blutes schliefsen darf. d. R.

Ich erhielt bei der Analyse der Asche des ganzen Blutes:

	I. Im 6ten Monate der Schwangerschaft	II. 1½ Monate vor der Geburt	4 Monate nach der Geburt
Eisenoxyd	8,64	8,05	16,20
Chlornatrium	58,43	62,96	57,12.

Das Kali habe ich in der Asche des ganzen Blutes nicht bestimmt und das gefundene Chlor als Chlornatrium berechnet.

Sie haben (a. a. Orten) nachgewiesen, dafs in Beziehung auf die beiden Basen Kali und Natron die Nahrung der Thiere nicht überall von gleicher Beschaffenheit ist, dafs z. B. der Weizen, die Gerste, der Hafer, die Wurzelgemüse und blätterreichen Pflanzen in dem *Odenwalde*, ferner in Sachsen und Baiern nur Kalisalze, keine Natronsalze enthalten.

Ich würde gewifs den vorherrschenden Kaligehalt dieses Frauenblutes von der verschiedenen Beschaffenheit der Nahrungsmittel abgeleitet haben (denn die Analyse war wenigstens in der Nähe des Odenwaldes, einige Stunden von Würzburg, ausgeführt worden), wenn nicht die Resultate aller übrigen Analysen, die eben da gemacht wurden (namentlich aber die des Hammelsblutes, in dessen Asche ich gar kein Kali fand), diese Annahme unmöglich gemacht hätten! *)

Wenn nun aber die abweichende Zusammensetzung des Blutes nicht von der Nahrung abhängig gemacht werden kann, so ist es am natürlichsten, dieselbe auf Rechnung des physiologischen Zustandes der Frau, der Periode der Bildung der Milch, die so reich an Kalisalzen u. s. w. ist, so wie der Bedürfnisse des sich entwickelnden Kindes, das zur Ausbildung

*) Strecker hat neuerlichst einige wichtige hierher gehörige Beobachtungen mitgetheilt; die Gallen von einigen Seefischen, die doch in einem an Natron so reichen Medium leben, enthielten vorzugsweise Kali (choleïnsaures Kali), während die Galle des Ochsen, eines Thieres, dessen Nahrung vorzugsweise Kali enthält, neben vielem Natron, nur *Spuren von Kali* nach dem Verbrennen zeigte.

seiner Gewebe, namentlich des Fleisches, so grofser Mengen Kalisalze (und Bittererdesalze) bedarf.

Der mütterliche Organismus sammelt gewissermafsen in seinem Blute die nöthigen Elemente an und es unterliegt keinem Zweifel, dafs auch die Secretionsflüssigkeiten eine den veränderten Verhältnissen entsprechende Aenderung der Zusammensetzung erleiden.

Was wir bis jetzt wissen, beschränkt sich auf wenige Angaben. So soll z. B. der Harn in den letzten Monaten der Schwangerschaft die Charactere des sogenannten „anämischen Harns" haben und die Kalksalze sollen in ihm verändert seyn.

Gegen die Richtigkeit der Angabe von Lehmann, dafs die phosphorsaure Bittererde *eine Vermehrung* im Harn erleide, möchte ich mir erlauben, vor der Hand einen bescheidenen Zweifel auszusprechen!

Es fände sich hier Gelegenheit zu vielen wichtigen physiologischen, wie diätetischen Bemerkungen, die ich jedoch auf einen passendern Ort verspare. Die *genauere quantitative Bestimmung aller Basen* bei zukünftigen Analysen thierischer Flüssigkeiten und Organe wird zum dringendsten Bedürfnisse, wenn wir einmal zu einer wissenschaftlichen Einsicht in ihre Functionen im Thierkörper kommen wollen!

Carlsruhe, den 15. Juni 1850.

Ueber eine eigenthümliche Umsetzung der Ochsengalle. Ein Beitrag zur Kenntnifs der chemischen Constitution der Galle;

von Dr. *C. Enderlin* in Carlsruhe.

Nachdem ich im Sommer 1844 den Einflufs verschiedener organischer Säuren und ihrer Salze, säuerlich-süfser Früchte,

auf die Beschaffenheit und Zusammensetzung des Urines studirt hatte, wobei ich die von Wöhler und Anderen erhaltenen Resultate erhielt, war ich begierig, zu erfahren, ob die gereinigte Galle (damals als gallensaures Natron betrachtet), den Urin in ähnlicher Weise, wie vegetabilisch-saure Alkalien zu verändern im Stande sey.

Zu diesem Versuche bestimmte ich eine Ochsengalle, die ich im December 1843 unmittelbar nach dem Schlachten des Thieres erhielt, sogleich auf dem Wasserbade verdampfte und mit absolutem Alkohol den Rückstand zur Entfernung des Schleimes, der Sulphate u. s. w. behandelte. Der alkoholische Auszug wurde, mit Thierkohle entfärbt, aufbewahrt.

Am Tage des Versuches dampfte ich den vollkommen klar gebliebenen Alkoholauszug auf dem Wasserbade zur Extractdicke und löste in reinem Wasser. Die Lösung war schwach gelblich und reagirte kaum alkalisch. Es war mir nicht möglich, Alles zu verschlucken; etwa der vierte Theil blieb übrig und in einem mit Papier bedeckten Becherglase stehen *).

Einige Tage später fand ich die Lösung opalisirend, dann trüb, zuletzt milchig und bald nachher zeigte sich ein weifser, flockiger Absatz, ohne dafs sich jedoch die Flüssigkeit geklärt hätte. — Sie hatte aber jetzt eine sehr *stark saure Reaction* angenommen. Das Glas blieb einige Tage, weiter nicht beachtet, stehen.

Als ich dasselbe wieder zur Hand nahm, fand ich zu meinem Erstaunen den flockigen Niederschlag in warzenartige Massen von Atlasglanz, die mit einer Menge zierlichst stern- und garbenförmig gruppirter, feiner, schwach seidenglänzender Prismen

*) Mein Urin blieb in den nächsten Stunden sauer, und es war weder durch Geschmack, noch Reagentien ein Gallengehalt zu erkennen. Die Menge der eingenommenen Galle war offenbar zu gering, um die saure Reaction in eine alkalische umzuändern.

besetzt waren, verwandelt. Die Flüssigkeit war jetzt ganz klar, aber noch *eben so stark sauer*. Einige Tage später sah ich noch sehr lange, in der Flüssigkeit schwimmende, haarförmige Prismen.

Ich warf nun Alles auf ein Filtrum, wusch die krystallinische Masse mit kaltem Wasser aus und trocknete mit dem Filter.

Das Haufwerk von Krystallen stellte nach dem Trocknen atlasglänzende Blätter von einem viel geringern Volumen dar.

Um noch mehr Krystalle zu erhalten, verdampfte ich das Filtrat auf dem Wasserbade auf etwa $\frac{1}{8}$ Volumen ein, wobei sich gelbbräunliche harzartige Tropfen abschieden, die sich später nach allen Seiten hin mit theils stern- und garbenförmig gruppirten, theils mit mehr netzartig ineinander gewebten Prismen besetzt fanden. Die harzartigen Tropfen *wurden hart*.

Ich goſs die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Körper ab und dampfte sie nochmals ein mit demselben Erfolge.

Da ich den harzartigen Körper für Choloidinsäure hielt, hoffte ich durch Wasser die Krystalle von demselben trennen zu können. Allein die harzigen Tropfen wurden bald weich, syrupartig und das aufgegossene Wasser opalisirend, später milchig; bei wiederholtem Aufgieſsen von Wasser zerging alles zu einer milchigen Flüssigkeit.

Aus letzterer setzte sich in kurzer Zeit wieder ein weiſser, flockiger Niederschlag ab, der sich in ein voluminöses Haufwerk feiner Prismen verwandelte. Die milchige Flüssigkeit lief ebenso durch das Filter und setzte nochmals Prismen ab.

Später erschienen harzartige Tropfen auf der Wand des Gefäſses und die Flüssigkeit wurde klar. *Gallensäure.*

Eine Probe der klaren Flüssigkeit wurde durch Essigsäure kaum, durch Salzsäure aber milchig getrübt, und es setzten sich stecknadelkopfgroſse krystallinische Körner *und weiſse ölartige Tropfen* auf der Wand des Proberöhrchens ab. *Gallensäure.*

Basisch essigsaures Bleioxyd erzeugte einen Niederschlag, der sich gröfstentheils in Essigsäure löste. Die bei der Verdampfung erhaltenen harzartigen Tropfen von brauner Farbe lösten sich nach Entfernung anhängender Säure leicht und vollständig in reinem Wasser. Mineralsäuren fällten die Flüssigkeit.

Sie characterisirten sich hierdurch als (unveränderte ?) *Gallensäure.*

Die Eigenschaften des krystallinischen Körpers aber stimmten in allen Beziehungen mit denen überein, die L. Gmelin von der von ihm zuerst aufgefundenen *Cholsäure* angab. Ich schickte einen Theil derselben 1844 an Herrn Professor Liebig.

Strecker hat in seinen ausgezeichneten Untersuchungen dargethan, dafs dieser von L. Gmelin entdeckte und seitdem beinahe wieder in Vergessenheit gekommene Körper einen *normalen, nie fehlenden Bestandtheil* der Galle ausmacht. Strecker hat diese Cholsäure so genau beschrieben, dafs ich füglich unterlassen kann, um nicht zu weitläufig zu werden, alle von mir mit dem Körper angestellten chemischen Versuche namentlich anzuführen, um so mehr, als er durch die angegebenen physikalischen Eigenschaften so weit characterisirt ist, dafs der Leser in ihm die Cholsäure Gmelin's und Strecker's zu erkennen vermag.

Ich bemerke nur Folgendes :

Auf dem Platinblech erhitzt, schmolz mein Körper unter starkem Aufblähen. Es blieb eine voluminöse Kohle, die nach dem Verbrennen *eine beträchtliche*, schwammige Asche zurückliefs. Die Asche bräunte feuchtes Curcuma sehr stark und brauste mit Säuren auf. Der Körper wäre demnach als *saures cholsaures Natron* zu betrachten.

Aus einer Lösung desselben in wässerigem Ammoniak erhielt ich durch verdünnte Schwefelsäure einen harzartigen Niederschlag, der sich über Nacht in *wavellitartige* Nadelgruppen verwandelte. Eine alkoholische Lösung, mit einem Tropfen

Essigsäure versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, liefs den Körper als eine syrupartige Masse zurück, die nach längerem Stehen ebenfalls in wavellitartige Nadelgruppen sich verwandelte.

Ein anderes Mal gruppirten sich die Prismen *federbartähnlich*.

Erwärmte ich einige Körnchen der Krystalle mit einigen Tropfen Wasser und einer Spur Schwefelsäure vorsichtig auf dem Platinblech, oder in einem Porcellanschälchen, alsdann nahmen dieselben constant zuerst eine *tief himmelblaue* Farbe an, die etwas später in eine *blutrothe*, manchmal *mehr violettrothe* Farbe überging. Bei weiterer Erhitzung entstanden erst die verschiedensten Farbennuancen von gelb, braun, grün u. s. w., in denen man die Galle der Thiere findet *).

Wenn nun die Galle, wie es aus dem Folgenden als sehr wahrscheinlich sich ergeben wird, (und vielleicht auch die albuminösen Stoffe) eine oder gar mehrere mit Schwefelsäure gepaarte Körper enthält, so würde die eben berührte Umsetzung einer Gallensubstanz in Blutfarbestoffe alles Räthselhafte verlieren und ein bisher nur geahnter Einflufs der Leber oder

---

*) Diese prachtvolle Reaction beobachtete ich zuerst im Sommer 1842 in dem Laboratorium zu Giefsen und hatte wiederholt Gelegenheit, dieselbe Herrn Prof. Liebig zu zeigen. Auf Veranlassung von Hrn. Professor Rinecker und dem verstorbenen Professor Cannstatt machte ich dieses Verhalten der Galle zu Schwefelsäure zum Gegenstande eines kleinen Vortrags vor der Versammlung der Naturforscher in Mainz den 26. September 1842. — Wie damals, halte ich mich auch noch jetzt für überzeugt, dafs die Gallensäure das Material zur Bildung *des rothen* (so wie des früher von Sanson in dem Ochsenblute entdeckten *blauen*) Blutfarbestoffes (unter dem Einflufs *gebildet*- oder *frei*werdender Schwefelsäure) abgebe u. s. w. — Es mögen hier zwei merkwürdige Beobachtungen Platz finden, die ich später kennen lernte. — Nach Blue, J., soll in Missouri in leichteren Fieberanfällen ziemlich häufig eine *indigoblaue Galle* beobachtet werden und Herbert-Mayo in London erwähnt der Beobachtung, dafs, ohne dafs ein Thier Indigo bekommen habe, die chylusführenden Gefäfse im gewöhnlichen Zustande kurze Zeit nach dem Tode *eine bläuliche Farbe* annehmen!

vielmehr ihres Secretes auf die Blutbildung der Erkenntnifs vielleicht etwas näher gerückt.

Nähere Beschreibung der von den ausgeschiedenen Körpern abgegossenen sauren Flüssigkeit.

Die Stärke der sauren Reaction liefs mich die Gegenwart einer Mineralsäure vermuthen, und da ich in jener Zeit wiederholt in der Kohle und Asche drüsiger Organe, namentlich der Milz, Leber, des Pancreas verschiedener Thiere saure phosphorsaure und metaphosphorsaure Salze fand, da schon Braconnot und später Frémy in der Leber phosphor- (säure-) haltige Fette gefunden zu haben angeben, so dachte ich zunächst an *freie Phosphorsäure*. Diese Vermuthung wurde durch die angestellten Versuche nicht bestätigt, wohl aber fand ich *viel freie Schwefelsäure*. Die Versuche sind folgende:

a) Bei der Verdampfung und Glühung einer kleinen Quantität der Flüssigkeit auf dem Platindeckel entwichen Lackmus stark röthende Dämpfe, die deutlich nach schwefliger Säure rochen. Nach der Verbrennung blieb eine neutrale Asche, in deren wässerigem Auszug durch Barytsalz viel Schwefelsäure nachgewiesen wurde.

b) Bei der Neutralisation der Flüssigkeit mit Barytwasser entstand augenblicklich ein bedeutender Niederschlag von $SO_3 BaO$. Das Filtrat hinterliefs nach der Einäscherung kohlensauren Baryt.

c) Durch Neutralisation einer gröfseren Quantität mit kohlensaurem Natron, Verdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Auflösen des von Alkohol nicht Gelösten in Wasser, Verdampfen der wässerigen Lösung auf einem Uhrglase, erhielt ich Krystalle, die an ihrer Form und ihrem Verhalten als Glaubersalz erkannt wurden.

Taurin habe ich in der sauren Flüssigkeit gesucht, aber nicht gefunden.

Wie ich glaube, lassen diese Versuche über die Gegenwart freier Schwefelsäure keinen Zweifel. Aber woher diese Schwefelsäure? Zur genügenden Beantwortung dieser Frage fehlten zur Zeit der Beobachtung alle Anhaltspunkte.

Aus den der rohen Galle beigemengt sich findenden Sulphaten, die sich ohne Zerstörung der organischen Substanz isoliren lassen, konnte sie unmöglich herrühren, da dieselben aus dem trocknen Gallenrückstand von absolutem Alkohol höchstens spurweise aufgenommen werden konnten, überdiefs ist die Menge der in Form von Sulphaten vorhandenen Schwefelsäure gering (Strecker), auch wäre ein Freiwerden der Säure aus solchen ohne Analogie.

Die freigewordene Schwefelsäure, oder ihre Elemente, müfsten also in einer andern Form, gewissermafsen in organischer Verbindungsweise mit den Elementen eines oder des anderen Gallenbestandtheils vorhanden gewesen seyn!

Verbindungen nun, in denen die Schwefelsäure oder schweflige Säure einen integrirenden Theil der organischen Substanz ausmacht, und zwar in der Art, dafs ihre charakteristischen Eigenschaften ganz versteckt sind und erst in Folge einer Umsetzung der Elemente wieder offenbar werden, kennt man seit einer Reihe von Jahren in den zusammengesetzten Aetherarten, Benzinverbindungen u. s. w. Man hat diese Verbindungen, deren es sowohl *saure* (Aetherschwefelsäure) als *indifferente* (schwefelsaurer Holzäther) gibt, gepaarte Schwefelsäuren genannt.

Es lag sehr nahe, anzunehmen, dafs die Schwefelsäure aus einer solchen, etwa dem schwefelsauren Holzäther analog constituirten Substanz freigeworden sey, und es würde diese Voraussetzung alle beobachteten Erscheinungen erklärt haben.

Eine analoge Verbindung war aber damals weder in der Galle, noch überhaupt in thierischen Flüssigkeiten aufgefunden.

Ich verschob die Veröffentlichung meiner Beobachtungen, und hoffte, bald wieder einer ähnlichen Umsetzung zu begegnen

und bei gröfserem Material manche Verhältnisse genügender, als es hier möglich war, erforschen zu können.

Jetzt erschienen nach einander die Entdeckungen von Redtenbacher, Verdeil über den Schwefelgehalt des Taurins, sowie der reinen Galle, ferner Strecker's meisterhafte Untersuchungen über die Ochsengalle u. s. w.

Hierdurch wurde plötzlich der Schleier gelüftet, der ein Verständnifs der Erscheinungen verhüllte, so wie andererseits die von mir beobachtete Umsetzungsweise der Galle über die Constitution des Taurins und der schwefelhaltigen Substanz der Galle überhaupt ein neues Licht verbreiten dürfte.

Ich konnte jetzt nicht mehr zweifeln, dafs in der Galle eine oder mehrere mit SO_3 oder SO_2 gepaarte Substanzen, indifferenter oder saurer Natur (in Form einer Natronverbindung), vorhanden seyen, die unter geeigneten Umständen eine Umsetzung in SO_3 und andere Körper, die künftige Untersuchungen kennen lernen müssen, ermöglichten. Vielleicht *Glycerin-Schwefelsäure?*, die Herr Pelouze im Dotter vermuthet.

Es ist dringend zu wünschen, dafs jener vortreffliche Bearbeiter der Galle, dem wir die Lösung der grofsen Verwirrung, die bisher über die Constitution der Galle herrschte, verdanken, seine ganze Aufmerksamkeit der schwefel-(säure-?) haltigen Substanz der Galle zulenkt, und es dürfte von da aus auch mehr Licht über die Constitution der Albuminsubstanzen verbreitet werden. Strecker hat schon neuerlichst bemerkt, dafs in den Albuminsubstanzen ein Stoff enthalten sey, der den Schwefel in der Form wie im Taurin enthalte, und es dürften in Zukunft in denselben mit Schwefelsäure und Phosphorsäure gepaarte Körper nachgewiesen werden.

Wie aus der Untersuchung hervorgeht, fanden sich keine derjenigen Verbindungen, die nach den bisherigen Beobachtungen als Producte der Fäulnifs der Galle betrachtet werden (Cholalsäure, Choloïdinsäure, Taurin u. s. w., und ich glaube durch

diese Hindeutung dem Einwurfe, als wäre eine „faule Galle" das Object meiner Untersuchung gewesen, zum Voraus begegnen zu müssen.

Ueber die Menschengalle;

von Dr. *C. Enderlin* in Carlsruhe.

In der letzten Zeit bot sich mir Gelegenheit, einige Versuche mit der Galle eines 56jährigen Mannes anzustellen, der in Folge allgemeiner Wassersucht, die auf langjährige Leber- und Nieren-Degeneration (Bright'sche Krankheit) folgte, starb.

Die Galle war nur in geringer Menge vorhanden, dick, schwarzgrün und hielt eine grofse Menge orangegelben, pulverigen Farbstoffs aufgeschlämmt, der sich in kurzer Zeit mit dem Schleime absetzte.

Die Galle stand bei Wintertemperatur einige Tage in meinem Laboratorium, da ich sie nicht gleich in Untersuchung nehmen konnte, in einem verschlossenen Gefäfse.

Es war mir zunächst um die Erhaltung krystallisirter Galle (Cholsäure) zu thun.

I. Zu diesem Behufe fällte ich die gröfsere Hälfte des Filtrates nach Strecker mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, filtrirte den Niederschlag ab, kochte ihn mit Alkohol aus, filtrirte heifs, zersetzte das gelöste Bleisalz durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas und verdünnte das Filtrat mit Wasser, bis es milchig wurde.

Nach einiger Zeit bemerkte ich viele *kurze*, feine durchsichtige Nadeln an den Wänden des Glases *einzeln* anhängend und in der milchigen Flüssigkeit schwimmend.

Sternförmig, garbenförmig gruppirte Nadeln, in der Art der Cholsäurekrystalle, konnten *nicht* bemerkt werden. Die

milchige Flüssigkeit, sammt den darin schwimmenden Nadeln, gofs ich in ein Schälchen.

Ich will in der Beschreibung die in dem Glase befindlichen Nadeln und die milchige Flüssigkeit gesondert betrachten und bezeichne erstere mit *A*, letztere mit *B*.

A. Die im Gläschen befindlichen Nadeln löste ich in wenig Alkohol durch Herumspülen und gofs die Lösung in ein Becherglächen. Sie reagirte stark sauer und schmeckte *sehr bitter, ohne deutlich bemerkbaren süfslichen* Nachgeschmack. Wasserzusatz machte die Lösung milchig. Ich überliefs dieselbe der freiwilligen Verdunstung.

Es schied sich ein in *glänzenden, kleinen Tafeln* krystallisirter Körper ab, *keine Prismen, die Tafeln lösten sich leicht in Aether auf.* Bei der freiwilligen Verdunstung der ätherischen Lösung setzten sich feine Prismen an den Wänden an. *Cholalsäure* Strecker's?

Ich löste die Prismen wieder mit Alkohol, verdünnte mit etwas Wasser und liefs ruhig stehen. Ueber Nacht hatte sich jetzt aus der milchigen Flüssigkeit ein ganz weifser, *harzartig-flockiger* Niederschlag abgeschieden, der noch in der Flüssigkeit suspendirt war. *Keine Prismen. Choloïdinsäure?*

Der harzartige Niederschlag zeigte mit Schwefelsäure bei vorsichtiger Erwärmung die von mir zuerst beobachtete prachtvolle Reaction. Er wurde *zuerst himmelblau, dann blutroth.*

B. Die abgegossene Flüssigkeit concentrirte ich auf dem Wasserbade, in der Hoffnung, eine gröfsere Menge der oben beschriebenen Krystalle zu erhalten.

Nach drei Tagen war weder ein in Tafeln, noch in Prismen krystallisirter Körper zu bemerken.

Es hatte sich ein *pulveriger* Niederschlag und in gröfserer Menge ein *körnig-krystallinischer* Körper abgeschieden.

Die abgeschiedenen Körper lösten sich leicht in Alkohol auf

und bei der freiwilligen Verdunstung schied sich wieder der genannte *körnige Körper* ab.

Mit Schwefelsäure zeigte derselbe die beschriebene Reaction.

II. Den Rest des Gallenfiltrates verdampfte ich auf dem Wasserbade zur Trockne, zog mit absolutem Alkohol aus, versetzte den nicht entfärbten Auszug mit Aether und liefs ruhig stehen.

Nach einiger Zeit fanden sich verschieden gestaltete Felder der Glaswand mit einer grofsen Menge kurzer, farblosdurchsichtiger, unregelmäfsig netzförmig verwebter Prismen bedeckt. Aufser diefsen Prismen befand sich noch auf dem Boden des Gefäfses ein weifser, glänzender, körniger Körper. Die Körner hatten etwa die Gröfse eines Stecknadelkopfes. Ich gofs den ätherhaltigen Alkohol ab.

Die beiden Körper, Nadeln und Körner, lösten sich leicht in Wasser auf.

Die Lösung verhielt sich gegen Reagenzpapiere *neutral* (Curcuma schien sehr schwach dunkler zu werden) und schmeckte stark bitter.

Durch basisch essigsaures Bleioxyd wurde die Lösung stark gefällt.

Weder durch verdünnte, noch concentrirte Schwefelsäure entstand ein Niederschlag.

Durch salpetersaures Silberoxyd wurde die Lösung ebenfalls *nicht gefällt, nicht einmal opalisirend.*

Den Rest der wässerigen Lösung dampfte ich auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade ein, löste in ein paar Tropfen Alkohol und versetzte mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, um die Säure abzuscheiden, und überliefs der freiwilligen Verdunstung.

Nach einiger Zeit stellte die alkoholische Lösung *eine gelée-artige Masse* dar.

Das Gelée zeigte mit Schwefelsäure ebenfalls die oben beschriebene Reaction.

Die beschriebenen Eigenschaften der untersuchten Substanzen, namentlich *der stark bittere Geschmack*, *die Löslichkeit der Säure in Aether*, *das Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd*, das nach Strecker in einer Lösung, die nur *ein* Procent *Cholsäure* enthält, noch einen starken gallertartigen Niederschlag veranlafst u. s. w., characterisiren dieselben, wie ich glaube, deutlich als die „*Cholalsäure*“ Strecker's.

Auch die Formen der Abscheidung derselben aus ihren Lösungen scheinen diese Ansicht weiter zu unterstützen.

Schon Berzelius bemerkt, dafs die Cholsäure (und Fellinsäure) (Cholalsäure Strecker's) in schneeweifsen Flocken niederfielen, die sich in einigen Stunden in ein feines Krystallmehl verwandelten. Die Alkalisalze sollen nach Berzelius pulverförmig seyn.

Das Gelatiniren hat Berzelius beim zweifach-cholsauren Baryt beobachtet.

Die Cholsäure von Berzelius und Andern aber ist identisch mit der Cholalsäure Strecker's und die Fellinsäure und Choloïdinsäure = Cholalsäure — HO.

Es bleibt unentschieden, ob die Umsetzung dieser Galle schon in dem lebenden oder todten Körper, oder erst während des mehrtägigen Stehens vor sich ging; jedenfalls wären Speculationen darüber fruchtlos. Ich möchte mich für letzteres entscheiden. — *Taurin* habe ich in dem mit Alkohol ausgezogenen Rückstande deutlich erkannt.

Auch ist es mir gelungen, in dem aufgesammelten Blute dieses Mannes, bei dem in der letzten Zeit des Lebens die Absonderung des Urins beinahe ganz stockte, eine sehr geringe Menge von Harnstoff nach der bekannten Methode in Krystallen zu erhalten.

Von einem Gehalt an Gallensubstanzen konnte ich mich nicht deutlich überzeugen.

Noch ein Wort über das Bilin;

von Dr. *C. Enderlin* in Carlsruhe.

Seit 1842, zu welcher Zeit ich mich unter Liebig's gütiger Leitung mit der Untersuchung der Ochsengalle beschäftigte, bewahrte ich eine kleine Menge nach Berzelius Methode dargestellten trocknen Bilins in einem kleinen Kölbchen auf.

Wie hinreichend bekannt, betrachten Berzelius und Mulder das Bilin als Hauptbestandtheil der Galle und als eine *besondere*, indifferente Substanz.

Aus den damals von Liebig und mir angestellten Versuchen ging schon hervor, dafs dieses Bilin nichts anderes, als eines Theils der Basis beraubte „reine Galle" sey (saures gallensaures Natron, Liebig), und dafs es, mit Natron wieder neutralisirt, in allen Eigenschaften mit der reinen Galle übereinstimme.

Ich fand bei der Verbrennung desselben in allen Versuchen einen beträchtlichen alkalischen Aschenrückstand; auch gab eine Elementaranalyse, die ich damit anstellte, denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, den Kemp, Theyer und Schlosser von der Gallensäure erhielten. (M. s. Liebig's Handbuch der organischen Chemie und Annalen der Chemie, Juliheft 1843).

Nachdem die Krystallisirbarkeit der reinen Galle durch Verdeil, Strecker u. A. erwiesen worden, löste ich dieses Bilin in absolutem Alkohol auf, setzte der Lösung Aether zu und liefs stehen. — Nach einiger Zeit zeigten sich nur *weifse krystallinische Körner* neben vielen gelben Harztropfen und ein *weifses flockiges* Sediment.

Als nach längerer Zeit keine Prismen sich zeigten, stellte ich das Kölbchen auf das Wasserbad und dampfte ein. Gegen das Ende der Verdampfung sah ich jetzt die ausgeschiedenen Körper gröfstentheils in glänzendweifse, strahlenförmig und netz-

förmig angeordnete Prismen verwandelt; zwischen den Nadelgruppen fanden sich gelbe harzartige Tropfen gelagert. Die weifsen Körner, sowie das flockige Sediment, schienen sich in Prismen verwandelt zu haben — *Cholsäure vielleicht mit Cholalsäure*? während die gelben Harztropfen unverändert geblieben — *Choleïnsäure* Strecker's oder Mengung von *Cholsäure und Choleïnsäure*?

Es ist demnach das Bilin ein Gemenge von choleïnsauren und cholsauren Salzen, d. h. es ist reine Galle, was schon oben erwiesen worden. Den entscheidendsten Beweis, dafs das sogenannte Bilin als Hauptbestandtheil der Galle nicht angesehen werden kann, lieferte neuerlichst Strecker.

Strecker bestimmte die nach Berzelius' Methode darstellbare Menge Bilin in zwei Versuchen und erhielt 1,4 und 2,0 pC.

Nach Strecker kommen die Eigenschaften des Bilins, in dessen Asche er noch schwefelsaures Alkali fand, in vielen Punkten mit den von ihm studirten *choleïnsauren Salzen* überein, und es kann nach ihm neben Choleïnsäure noch viele Cholsäure enthalten.

Ueber die Anwesenheit der Galle in dem Blute;

von Dr. *C. Enderlin* in Carlsruhe.

Nachdem es Proust, Dumas und Anderen gelungen, den Harnstoff kurze Zeit nach der Exstirpation beider Nieren (auch nach der Unterbindung derselben, Marchand) in dem Blute in bestimmbarer Menge nachzuweisen und es dadurch direct erwiesen worden, dafs derselbe ein Product des allgemeinen Stoffwechsels sey und der Nierenthätigkeit nur die Elimination desselben anheimfalle, nachdem man ferner die Hauptbestandtheile der meisten anderen Secretionsflüssigkeiten in dem

Blute nachzuweisen vermochte, mufste auch die Erzeugung der charakteristischen Bestandtheile der Galle (gallensaure Salze) durch den Stoffwechsel im Blute als sehr wahrscheinlich erscheinen.

Letztere wurden nun meines Wissens bisher noch von keinem Forscher mit völliger Klarheit als Bestandtheile des Blutes nachgewiesen, obschon der Farbstoff der Galle von vielen älteren und neueren Beobachtern, von Chevreul, Braconnot, Sanson, Lecanu, J. Vogel u. A., von mir selbst in dem Blute gesunder und kranker Menschen, sowie in dem von Thieren (Sanson, Enderlin) an seinem charakteristischen Verhalten gegen Salpetersäure mit Bestimmtheit erkannt worden ist.

Es walteten defshalb immer noch mehr oder weniger begründete Zweifel darüber, ob die Gallenstoffe Producte des Stoffwechsels in dem Blute oder der Leberthätigkeit seyen. Ihre Bildung im Blute wurde noch neuerlichst von ausgezeichneten Beobachtern für wenig wahrscheinlich erklärt, und Herr Lehmann will sich sogar durch *directe Versuche* überzeugt haben, dafs das Bilin in dem Blute nicht bestehen könne!!

Wäre es aber auch wirklich geglückt, die Gallensäure mit derselben Evidenz, wie das Gallenpigment, den Harnstoff u. s. w. *in pathologischen Zuständen* im Blute nachzuweisen — und dafs dieselben bei manchen Krankheiten im Blute vorhanden, kann gegenwärtig nicht mehr bezweifelt werden — so würden doch solche Thatsachen die Frage über den Bildungsherd zu entscheiden nicht im Stande seyn, da man auch eine Resorption secernirter Galle annehmen könnte. — Diesen Beweis aber durch einen operativen Eingriff auf ähnliche Weise, wie dieses für den Harnstoff geschehen, zu führen (Exstirpation der Leber), ist bisher nicht versucht worden, und wahrscheinlich, wenigstens bei gröfseren Thieren sehr schwer oder gar nicht ausführbar. — Es war im Sommer 1844, als ich bei der Untersuchung des alkoholischen Extractes des Blutes einer Schwangern einige

Beobachtungen machte, die mich veranlafsten, die Gallensäure in demselben aufzusuchen. Es gelang mir damals, mich von ihrem Daseyn auf das Bestimmteste zu überzeugen. Kurze Zeit darauf fand ich dieselbe in dem Ochsenblute. In früheren Abhandlungen (diese Annalen Bd. XLIX und LXVII) habe ich dieser Beobachtung schon erwähnt und es erübrigt mir noch, meine Beobachtung, so wie die angewandte Methode näher zu beschreiben.

Die erste Anregung gaben mir der entschiedene Gallengeruch, den sowohl die alkoholischen Auszüge bei der Verdampfung als die Filtra, auch noch längere Zeit nach dem Trocknen, zeigten, der widerlich bittere Geschmack der concentrirten Auszüge und das Verhalten des Aschenrückstandes derselben.

Die Asche enthielt nämlich neben dreibasisch phosphorsauren Alkalien, Sulphaten, Chlormetallen eine bedeutende Menge kohlensauren Alkali's.

Der stark alkalisch reagirende alkoholische Auszug des Blutes verhielt sich gegen Reagentien, namentlich gegen Barytsalz und basisch essigsaures Bleioxyd, einer alkoholischen Gallenlösung ziemlich analog.

Der wässerige Auszug des zur Trockne verdunsteten alkoholischen Auszuges verlor durch neutrales essigsaures Bleioxyd beinahe alle organische Substanz, was von einer wässerigen Gallenlösung nicht gilt; die entschiedenen alkalischen Eigenschaften des Blutextractes mögen, theilweise wenigstens, dieses abweichende Verhalten bedingt haben!

Die Bleiniederschläge lösten sich sowohl in überschüssigem Bleisalz, als in Essigsäure bis auf wenige Flocken. (Chlorblei, phosphorsaures Bleioxyd?)

Mein Verfahren war folgendes:

Ein Schoppen des einer Schwangern im 8ten Monate entnommenen Blutes wurde auf dem Wasserbade zur völligen

Trockne verdampft, das fein zerriebene Blutpulver wiederholt mit Aether zur Befreiung von fettigen Substanzen behandelt, und sodann bei gewöhnlicher Temperatur mit starkem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug wieder verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt.

Die Lösung zeigte ziemlich starke alkalische Reaction, bitteren Geschmack und Gallengeruch. Einige Tropfen auf dem Platinblech verbrannt, hinterliefsen einen mit Säure stark aufbrausenden Aschenrückstand.

Ich verdampfte zur Trockne, zog mit Wasser aus und stellte mit dem wässerigen Auszuge folgende Versuche an:

a) Eine kleine Quantität wurde mit Schwefelsäure versetzt. Es entstand milchige Trübung und bei gelinder Digestion schieden sich gelbbraune, harzartige Tröpfchen aus.

b) Eine andere Quantität concentrirte ich auf einem Uhrglase auf dem Wasserbade, nahm dieselbe auf ein Platinblech, versetzte mit einer Spur Schwefelsäure und erwärmte vorsichtig.

Es zeigte sich jetzt im Anfange eine schon lasurblaue Farbe, die bald in eine blutrothe überging, eine Reaction, die ich im Sommer 1843 zuerst in Giefsen kennen lernte und die ich seither zur Erkennung der Gallensubstanzen benutzte.

Bei weiterer Erhitzung wurde die Masse bräunlichgrün, zeigte das Aussehen alter Galle und den entschiedensten Gallengeruch.

c) Den Rest der wässerigen Lösung fällte ich mit basisch essigsaurem Bleioxyd, kochte den harzartigen Niederschlag mit Alkohol aus und verdampfte den Auszug zur Trockne. Die Bleiverbindung zerlegte ich mit kohlensaurem Natron, dampfte das Filtrat ein und zog den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdampfte den bräunlichgelben Auszug wieder und behandelte die bräunlichgelbe Masse mit Wasser.

Die wässerige Lösung verhielt sich gegen Mineralsäuren, Bleisalze wie gallensaures Natron, reagirte alkalisch und zeigte,

mit einer Spur Schwefelsäure erwärmt, die erwähnte schöne Reaction.

Den gröfsten Theil der wässerigen Lösung kochte ich mit starker Salzsäure. Es zeigte sich deutlicher Gallengeruch und nach einiger Zeit schieden sich schmutzig braune Tropfen ab, die nach dem Erkalten fest wurden und sich in Alkohol lösten. Die alkoholische Lösung reagirte sauer (die Tropfen wurden mit heifsem Wasser gewaschen), schmeckte bitter, zerlegte kohlensaures Natron unter Aufbrausen, und wurde durch Wasser milchig getrübt. Hierdurch charakterisirt sich aber *die Choloïdinsäure.*

Wie ich glaube, lassen die angeführten Beobachtungen über die Gegenwart von Gallenbestandtheilen in dem Blute dieser Schwangern keinen Zweifel, obschon auch sie für die Bildung und Präexistenz der Galle in dem Blute nicht beweisend sind, indem in unseren Zeiten eine pathologische Affection der Leber u. s. w., namentlich in der letzten Zeit der Schwangerschaft, in den meisten Fällen vorhanden seyn möchte, obschon sie selbst ein physiologischer Zustand ist. Beweisender ist die von mir nachgewiesene Gegenwart der Galle in dem Blute eines Ochsen. Es zeigten sich bei dieser Untersuchung die nämlichen Erscheinungen, die ich nicht wiederholen will.

Es ist mir in den letzten Jahren wiederholt gelungen, in den Stühlen von Menschen, die an sogenannter Polycholie und an galligen Diarrhoen litten, die Cholsäure Gmelin's, ferner Taurin und Choloïdinsäure unzweideutig nachzuweisen. Die Cholsäure konnte ich zweimal in sternförmigen Prismen krystallisirt abscheiden (nach der vortrefflichen Methode Strecker's). In den meisten Fällen erkannte ich die Gallensubstanzen an ihrem Verhalten zu Schwefelsäure und zur Salzsäure beim Sieden (Choloïdinsäurebildung). *Unveränderte Galle* konnte ich noch nicht auffinden. Ich erwähne dieser Beobachtungen defshalb, weil verschiedene Beobachter angeben, die Galle verändere sich in

dem Darmkanale, in Berührung mit Schleim u. s. w. so schnell, dafs selbst bei galligen Diarrhoen kaum mehr Spuren von Gallenreactionen stattfänden.

In normalen Excrementen konnte ich übrigens so wenig, wie Pettenkofer u. A. cholsaures Natron auffinden, und ich habe schon in einer früheren Abhandlung (1844) aus der Beschaffenheit der Aschen, die der Inhalt verschiedener Darmparthieen bei Thieren mir zeigte, (nur die Asche des *Duodenalinhaltes enthielt kohlensaure Alkalien*, während weder die Asche des übrigens Dünndarms, noch die des Dickdarms mit Säuren aufbrauste), eine experimentelle Stütze der Lehre Liebig's, „dafs das gallensaure Natron vom Darme aus resorbirt werde, um der Respiration zu dienen", erblicken zu müssen geglaubt.

Es scheint mir übrigens die Galle noch einem anderen Zwecke zu dienen; ich halte sie für die Quelle des Hämatins u. s. w. und hoffe, dafür an einem Orte hierfür mehreres beibringen zu können.

Ueber den Zustand, in welchem das Arsen und Mangan im Sinter des Kochbrunnens zu Wiesbaden vorkommt;

von *R. Fresenius.*

Bei einer umfassenden Untersuchung des Kochbrunnenwassers zu Wiesbaden, welche demnächst in den „Jahrbüchern des Vereins für Naturkunde im Herzogthume Nassau" erscheinen wird, war mein Augenmerk natürlicherweise auch auf eine genaue Bestimmung des Arsens im Sinter und auf die Feststellung der Oxydationsstufe gerichtet, in welcher es vorkommt. —

Die letztere Frage ist es, welche hier zunächst besprochen werden soll.

H. Will, welcher das Augenmerk der Chemiker durch seine Abhandlung „Ueber das Vorkommen von arseniger Säure und anderen Metalloxyden in Mineralquellen und deren quantitative Ermittelung“ (diese Annalen Bd. LXI, S. 192) mit zuerst auf diesen Gegenstand richtete, gab an, dafs das Arsen als arsenige Säure in den Sintern der Rippoldsauer und Wiesbadener Quellen vorkomme. Er sagt darüber S. 196 :

„Kocht man den gut ausgewaschenen Ocker, von den Rip-
„poldsauer oder Wiesbadener Quellen z. B., mit reiner
„Kalilauge aus, filtrirt und versetzt das vorsichtig mit Sal-
„petersäure neutralisirte Filtrat mit salpetersaurem Silber-
„oxyd, so erhält man den eigelben Niederschlag von arsenig-
„saurem Silberoxyd.“

Figuier, welcher denselben Gegenstand bearbeitet hat (Pharmaceut. Centralblatt 1846, S. 908) nimmt an, dafs das Arsen als arsenigsaures Natron im Kochbrunnenwasser enthalten sey, ohne Angabe directer Versuche, wie er sich überzeugt habe, dafs das Arsen als arsenige Säure vorhanden sey.

Meine Resultate stimmen mit der Angabe Will's und der Annahme Figuier's nicht überein, indem sie darthun, dafs das Arsen nicht als arsenige Säure, sondern als Arsensäure im Kochbrunnensinter enthalten ist *).

Folgende Versuche lieferten mir darüber Gewifsheit :

a) 30 Gramm Sinter, von einem Sprudelbecken im Kochbrunnen abgenommen, wurden sehr fein zerrieben, dann mit einer ziemlich grofsen Menge Kalilauge eine Stunde lang ge-

*) In den Ockerabsätzen der Eisenquellen des Selkethals am Harz, namentlich der Badequelle (Alexisbad) fand Rammelsberg (Pogg. Ann. LXXII, S. 574) Arseniksäure, keine arsenige Säure, wonach er besonders gesucht hatte. d. R.

kocht, wobei der unlösliche Antheil, in Folge der Bildung von Manganoxyd, braun wurde. Die sehr concentrirte Lauge wurde mit Wasser verdünnt und filtrirt.

α) Ein Drittel des Filtrats wurde mit Salpetersäure mäfsig sauer gemacht und salpetersaures Silberoxyd im Ueberschufs zugesetzt, wodurch Chlorsilber niederfiel. Nachdem dieses abfiltrirt war, setzte ich vorsichtig Ammoniak zu und erhielt dadurch einen so schönen rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, als man ihn nur mit reiner Arsensäure bekommen kann.

β) Das zweite Drittel des Filtrats wurde mit Salzsäure angesäuert, dann 20 Minuten lang ein ziemlich rascher Strom von Schwefelwasserstoff durchgeleitet, wodurch ein geringer schmutzig-gelber Niederschlag entstand. Derselbe wurde abfiltrirt und auf's Neue Schwefelwasserstoff in das Filtrat geleitet. Es schied sich nun im Laufe des Tages mehr und mehr rein gelbes Arsensulfid aus. — Da jedoch auch der niedergefallene Niederschlag neben Schwefelzinn etwas Schwefelarsen enthielt, so leitete ich — als Gegenversuch — durch eine etwa gleich verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Arsensäure in Wasser ebenfalls 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff und überzeugte mich, dafs auch aus dieser Flüssigkeit, nach Ablauf der genannten Zeit, schon eine merkliche Menge Arsensulfid niedergefallen war.

γ) Der Rest des Filtrats wurde mit wenig verdünnter Kupfervitriollösung versetzt, dann anhaltend gekocht; es trat nicht die mindeste Reduction des Oxyds zu Oxydul ein.

b) 100 Grm. Sinter wurden in kalter verdünnter Salzsäure gelöst und die filtrirte Lösung ohne Weiteres mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. — Der nach Verlauf mehrerer Stunden entstandene hellgelbe Niederschlag wurde ausgewaschen, dann mit kalter verdünnter Natronlauge behandelt. — Die Lösung wurde nun mit reinem basisch salpetersaurem Wismuthoxyd im

Ueberschufs gekocht, dann filtrirt. Das Filtrat säuerte ich mit Salpetersäure an, setzte Silberlösung im Ueberschufs zu, filtrirte und erhielt nun bei vorsichtigem Zusatz von Ammoniak wiederum einen sehr deutlichen braunrothen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd *).

Was das, wie in vielen andern Mineralwassern, so auch im Kochbrunnenwasser Wiesbadens, vorkommende doppeltkohlensaure Manganoxydul betrifft, so ist man leicht geneigt, anzunehmen, dafs dasselbe — ebenso wie das doppeltkohlensaure Eisenoxydul — sich durch Aufnahme von Sauerstoff zersetze und — unter Abgabe aller Kohlensäure — als Oxydhydrat niederschlage.

Meine Untersuchung des Kochbrunnensinters hat aber ergeben, dafs diefs nicht der Fall ist, sondern dafs sich das doppeltkohlensaure Manganoxydul nicht durch die oxydirende Wirkung der Luft zersetzt, sondern — ebenso wie die kohlensauren alkalischen Erden — durch blofses Entweichen des zweiten Aeq. Kohlensäure, und dafs sich somit nicht Manganoxydhydrat, sondern kohlensaures Manganoxydul niederschlägt. — Bleibt aber der Sinter längere Zeit der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt, so geht allmälig das kohlensaure Manganoxydul in Oxydhydrat über, daher ist der Sinter, welcher

*) Fresenius hat mir eine Quantität des von ihm untersuchten Sinters des Wiesbadener Kochbrunnens mit dem Ersuchen zugestellt, mich von der Richtigkeit seiner Angabe über die Gegenwart von Arsensäure in demselben zu überzeugen. Der alkalische Auszug dieses Sinters giebt, mit Salpetersäure übersättigt, mit salpetersaurem Silberoxyd und dann mit Ammoniak versetzt, einen rein rothbraunen Niederschlag; nach dem Neutralisiren mit Salzsäure erhält man auf Zusatz von schwefelsaurer Bittererde, Salmiak und Ammoniak einen beträchtlichen Niederschlag von arsensaurem Bittererde-Ammoniak. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nach dem Ansäuren mit Salzsäure weder von Schwefelwasserstoff, noch von Goldchlorid getrübt. Der Sinter enthält demnach das Arsen nur in der Form von Arsensäure. H. Will.

in nicht benutzten Abflufscanälen des Kochbrunnens eintrocknet, an seiner Aufsenfläche mit einer dunkelbraunen Rinde überzogen.

Den Beweis für diese meine Angaben lieferte ich folgendermafsen:

Eine ziemlich grofse Portion von der äufseren Schicht befreiten Sinters wurde in Salzsäure unter Erhitzen aufgelöst und die sich entwickelnden Gase in Wasser geleitet. Nachdem sich alles Lösliche gelöst hatte, prüfte ich das vorgeschlagene Wasser auf freies Chlor mittelst Stärkekleisters, der mit Jodkalium versetzt war. Es entstand nicht die mindeste Bläuung, somit hatte sich kein Chlor entwickelt und konnte kein Manganoxyd vorhanden gewesen seyn. — Als derselbe Versuch mit Sinterstücken angestellt wurde, welche von der braunen äufsersten Schicht nicht befreit waren, trat sehr deutliche Blaufärbung ein.

Ueber die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft zu Moskau während der Cholerazeit;

von *N. Laskowsky.*

In einer Inauguralschrift, in welcher auch die verschiedenen Meinungen und Untersuchungen über andere vorgebliche atmosphärische Ursachen der epidemischen Cholera (Richtung des Windes, Luft-Electricität, lebende Organismen und Miasmen) zusammengestellt und beurtheilt sind *), so wie im Bulletin der Moskauer Naturforscher-Gesellschaft **), habe ich die Beweg-

*) De cholerae epidemiae nonnullis causis atmosphaericis. Mosquae 1849. Cap. VI.

**) Bullotin de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou, tome XXIII, année 1850, no. III.

gründe zu der nachstehenden Prüfung der atmosphärischen Luft auf ihren Sauerstoff- und Stickstoffgehalt während der Cholera ausführlicher auseinanderzusetzen gesucht; hier begnüge ich mich daher, blofs das Wesentliche über meine Versuche mitzutheilen, und schicke demselben nur das Geschichtliche über die Analysen meiner Vorgänger voraus.

Mir liegen zwei, während der früheren Cholera-Invasion ausgeführte, eudiometrische Arbeiten vor: die eine ist von Julia de Fontenelle, die andere von Baumgartner.

Der Erstere hat 20 Sorten Luft, die an verschiedenen Stellen von Paris geschöpft waren, auf die Weise analysirt, dafs er in einem Eudiometer mit Wassersperrung gleiche Theile Wasserstoffgas und eine jener Luftsorten verpuffen liefs. Als beständiges Resultat dieser Versuche fand Julia de Fontenelle 79 pC. Stickstoff und 21 pC. Sauerstoff *).

Baumgartner analysirte die Luft von Wien, täglich, zwischen 11 und 12 Uhr Morgens, vom 24. September 1831 an bis zum 31. Januar 1832. Er bestimmte den Sauerstoffgehalt mit dem Volta'schen, von Gay-Lussac verbesserten Eudiometer. Er nahm jeden Versuch wenigstens zweimal vor, und bei einer Differenz von mehr als $\frac{1}{10}$ pC., was selten der Fall war, ging er zu einem dritten, vierten, selbst fünften Versuche über. Differenzen von mehr als $\frac{3}{10}$ pC. erhielt er nur sehr selten, und diejenigen Versuche, bei denen solche Verschiedenheiten stattfanden, wurden von ihm verworfen **).

---

*) Analyse der atmosphärischen Luft in Paris; von Julia de Fontenelle. *In:* Notizen aus dem Gebiete der Natur- und Heilkunde; von Ludwig Friedrich v. Froriep. XXXIII, S. 229—230.

**) Untersuchung der atmosphärischen Luft und der Luft-Electricität in Wien während des epidemischen Brechdurchfalles; von A. Baumgartner, k. k. ordentl. Professor an der Universität zu Wien. *In:* Medicin. Jahrbücher des k. k. österreichischen Staates. Bd. XII (oder: Neueste Folge, Bd. III), I. S. 83—88.

Baumgartner erhielt hierbei folgende Sauerstoffprocente,

dem Volum nach :	entsprechend dem Gewichte nach (das spec. Gew. des Sauerstoffgases = 1,1057 gesetzt) :
20,4	22,56
20,5	22,67
20,6	22,78
20,7	22,89
20,8	23,00
20,9	23,11
21,0	23,22
21,1	23,33
21,2	23,44
21,3	23,55
21,4	23,66.

Vergleicht man diese Schwankungen in dem Sauerstoffgehalte der Wiener Atmosphäre mit dem Verlauf der früheren Cholera-Epidemie in Wien, so findet man, dafs sowohl die mittleren, als auch die gröfseren und geringeren Sauerstoffmengen in allen Perioden der Krankheit vorkamen, so dafs es unmöglich ist, ein bestimmtes Verhältnifs zwischen den verschiedenen gefundenen Sauerstoffprocenten der Atmosphäre und der Zu- und Abnahme der Epidemie aufzufinden *).

Bei rein empirischer Würdigung führen die Resultate von Julia de Fontenelle und Baumgartner jedenfalls zu entgegengesetzten Schlüssen, indem die ersteren, — obgleich in offenbar corrigirter, den strengen Vergleich beeinträchtigender Form wiedergegeben —, für ein normales Verhältnifs der beiden Hauptbestandtheile der Luft während der Cholera sprechen, die letzteren hingegen von bedeutenden Abweichungen in dieser Hinsicht (bis 1,0 Volum- oder 1,1 Gewichtsprocenten) zeugen.

---

*) De cholerae epid. nonnull. caus. atmosph. p. 128—141. — Bullet. de la Soc. Imp. des Natur. de Moscou 1850, p. 15—35.

Hierin glaubte ich Veranlassung genug zu finden, um die Wiederholung einer eudiometrischen und, wo möglich, genaueren Prüfung der Luft zur Zeit der Cholera-Epidemie für eine nicht überflüssige Arbeit zu halten; denn Gewifsheit durch das Experiment bleibt am Ende doch ein nur precär zu vertagendes Erfordernifs in den Erfahrungswissenschaften, und wollte man das Ergebnifs dieses Experiments auch mit noch so grofser Wahrscheinlichkeit vorhersagen können.

Es hat sich aus den bei uns erschienenen amtlichen Berichten herausgestellt, dafs die Zeit, zu welcher ich die hier anzuführenden Bestimmungen des Sauerstoff- und Stickstoffgehaltes der Luft in Moskau begann, gerade der Culminationspunkt der Epidemie in dieser Stadt war.

Ich befolgte bei meinen Analysen die Methode von Brunner *), die bekanntlich darin besteht, dafs man entwässerte und von aller Kohlensäure befreite Luft mittelst eines Aspirators durch eine gewogene, Phosphor enthaltende und so eingerichtete Glasröhre leitet, dafs der in die Röhre einströmenden Luft aller Sauerstoff entzogen wird, so dafs an die Stelle der aus dem Aspirator auströpfelnden Flüssigkeit blofs Stickgas tritt. Das Volum der aus dem Aspirator ausgeflossenen Flüssigkeit entspricht dem Volum des Stickgases, welches der in die Phosphorröhre getretenen Luft gehörte und die durch eine zweite Wägung sich ergebende Gewichtszunahme der Phosphorröhre dem Gewichte des Sauerstoffs, welcher in jener Luft enthalten war.

Zur Aspiration bediente ich mich des Olivenöls, und zur Messung dieses letzteren eines enghalsigen Glaskolbens von sorg-

*) Fortgesetzte Versuche über Eudiometrie; von C. Brunner. *In:* Poggendorff's Ann. XXXI, S. 1—16. — Description de quelques procédés pour l'analyse de l'atmosphère; par C. Brunner. *In:* Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. III, p. 305—318.

fältigst ermitteltem cubischem Inhalte und mit graduirtem Halse. Da hierdurch fast die ganze Masse des Oels in die Kugel des Kolbens aufgenommen wird, so konnten bei dem Ablesen durch geringe Neigung und den Meniskus nur ganz unwahrnehmbare Fehler entstehen; — ein Vortheil, der einem graduirten Cylinder abgeht. Bis zum obersten Strich fafst der Kolben 640 CC.

Bei Reduction der beobachteten Barometerhöhen, die um so genauer vorgenommen werden mufste, als das Zimmer, in welchem experimentirt wurde, beträchtlich warm war, wurde für die cubische Ausdehnung des Quecksilbers der Coëfficient von Dulong und Petit = 0,00018018 *) und für die lineäre Ausdehnung des Messings der Coëfficient von Laplace und Lavoisier = 0,00001878 (0,0000187821) **) zu Grunde gelegt; die durch die Capillarität der Barometerröhre entstehende Senkung der Quecksilbersäule wurde nach der von Pouillet mitgetheilten Tabelle ***) corrigirt.

Als Ausdehnungscoëfficient der Gase ist Rudberg's Zahl = 0,00365 †) angenommen worden und die specifischen Gewichte der Gase und das Gewicht von 1 Liter Luft, nach denen

---

*) Recherches sur la Mesure des Températures et sur les Lois de la communication de la chaleur; par Dulong et Petit. *In :* Ann. de Chim. et de Phys. VII, p. 113—154 (v. 136—154).

**) Première table des dilatations linéaires qu'éprouvent différentes substances depuis le terme de la congélation de l'eau jusqu'à celui de son ébullition, d'après les expériences de de Laplace et Lavoisier. *In :* Ann. de Chim. et de Phys. I, p. 101.

***) Éléments de Physique expérimentale et de Météorologie; par M. Pouillet. 4me éd. Paris 1844, Tome II, p. 624.

†) Ueber die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100° C.; von F. Rudberg. *In :* Pogg. Ann. XLI, S. 271—293. — Nachtrag zu dem Aufsatze über die Ausdehnung der trocknen Luft zwischen 0° und 100°; von F. Rudberg. Ebendas. S. 558—559.

ich meine Resultate berechnet habe, sind die von Dumas und Boussingault *), d. h. :

spec. Gew. des Stickgases = 0,9720 **);
„ „ „ Sauerstoffgases = 1,1057 ***);
Gewicht von 1 Liter Luft = 1,2995 Grm. †).

Die zu untersuchende Luft wurde vom Universitätshofe genommen und in einem daselbst gelegenen Laboratorium analysirt, inmitten der Stadt Moskau (N. Breite = 55° 45′; O. Länge von Paris = 35° 17′). Die Luft wurde durch eine Glasröhre geleitet, die an ihrem äufseren Ende mit einem Hahn versehen war, um den hermetischen Abschlufs des ganzen Apparates zu prüfen, und deren äufsere Mündung 2 Meter von der Erdoberfläche entfernt war. Diese Mündung, und mithin die Stelle, von welcher die zu analysirende Luft genommen wurde, befindet sich auf einer Höhe von 129,3 Metern über der Meeresfläche. Nach Spafsky's neuester kritischer Sichtung der vieljährigen barometrischen Beobachtungen, die in Moskau sowohl im Universitätsgebäude, als auf der Sternwarte angestellt worden sind, ist nämlich die Höhe des Moskauer Universitätshofes über der Meeresfläche = 65,3 Toisen oder 127,3 Meter ††).

---

*) Recherches sur la véritable constitution de l'air atmosphérique; par Dumas et Boussingault. *In* : Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. III, p. 257—305.

**) Ebendas. p. 277.

***) Ebendas. p. 275.

†) Ebendas. p. 286.

††) Ueber das Klima von Moskau; von M. Spafsky. Moskau 1847 (russisch). — Die Höhe Moskaus über dem Meeresspiegel wird in den Lehrbüchern sehr verschieden angegeben. Bei Gehler (Physikalisches Wörterbuch V, 372) findet man 840 Par. Fufs = 272,9 Meter; bei Baumgartner (Naturlehre, Supplementb. 955) 1614 Par. Fufs = 524,3 Meter; bei Kämtz (Lehrb. der Meteorologie II, 87) 60 Toisen = 116,9 Meter. Nach Spafsky ist die mittlere Höhe Moskaus über dem Meeresspiegel = 86 Toisen = 167,6 Meter; die Höhe der Moskauer Sternwarte = 84,3 Toisen = 164,3 Meter.

Es folgen jetzt die Resultate meiner Analysen. Die Thermometer- und Barometerhöhen sind so angegeben, wie sie zu Ende eines jeden Versuches, beim Ablesen, beobachtet worden sind. Die Barometerhöhen sind auf 0° C. reducirt worden. Die anemometrischen Bestimmungen sind an der hiesigen Universität angestellt worden und von mir aus der Moskauer Zeitung entlehnt.

Analyse I. Den 3. November 1847, Mittags.

Wetter: Regen; — Wind SO. 3; äufsere Temperatur: 2°,5 C.
Es wurden durch die Phosphorröhre durchgelassen:
640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 22°,25 C. u. 0,7513 Met. Barom., =
585,15 „ „ „ „ 0°,00 „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,73912 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22200 „
Dieses giebt für 100 Theile Luft:

	dem Gewichte nach:	dem Volum nach:
Sauerstoff	23,09	20,88
Stickstoff	76,91	79,12.

Analyse II. Den 3. November, Abends.

Wetter: Regen; — Windstille; — äufsere Temperatur: 5° C.
Es wurden durchgelassen:
640,00 CC. Stickgas, gemessen bei 23° C. u. 0,7505 Met. Barom., =
583,08 „ „ „ „ 0° „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,73649 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,21950 „
Dieses entspricht folgenden Procenten:

	dem Gewichte nach:	dem Volum nach:
Sauerstoff	22,96	20,76
Stickstoff	77,04	79,24.

Analyse III. Den 4. November, Mittags.

Wetter: Regen; — Wind: W. 3; äufsere Temperatur 3°,1 C.
Es wurden durchgelassen:

640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 22°,5 C. u. 0,7543 Met. Barom., =
584,66 „ „ „ „ 0°,0 „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,73849 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,21950 „
Dieses giebt folgende Procente :

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	22,92	20,73
Stickstoff	77,08	79,27.

Analyse IV. Den 4. November, Abends.

Wetter : Wolken und Mondschein; — Windstille; — äufsere Temperatur : 0°,6 C. Es wurden durchgelassen :
640,00 CC. Stickgas, gemessen bei 23° C. u. 0,7557 Met. Barom., =
588,09 „ „ „ „ 0° „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,74282 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22250 „
Dieses entspricht in 100 Theilen :

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	23,05	20,85
Stickstoff	76,95	79,15.

Analyse V. Den 7. November, Mittags.

Wetter : Wolken und Sonnenschein; — Wind : NW. 3; — äufsere Temperatur 5° C. Es wurden durchgelassen :
640,00 CC. Stickgas, gemessen bei 24° C. u. 0,7521 Met. Barom., =
582,33 „ „ „ „ 0° „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,73555 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22100 „
Dieses giebt für 100 Theile Luft :

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	23,10	20,89
Stickstoff	76,90	79,11.

Analyse VI. Den 7. November, Abends.

Wetter: trübe; — Wind: NW. 3; — äufsere Temperatur: 0° C.
Es wurden durchgelassen:
640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 23°,5 C. u. 0,7521 Met. Barom., =
583,35 „ „ „ „ 0°,0 „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,73684 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22050 „
Dieses entspricht nachstehenden Procenten:

	dem Gewichte nach:	dem Volum nach:
Sauerstoff	23,03	20,82
Stickstoff	76,97	79,18.

Analyse VII. Den 8. November, Mittags.

Wetter: trübe; — Windstille; — äufsere Temperatur: 2°,5 C.
Es wurden durchgelassen:
640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 22°,25 C. u. 0,7498 Met. Barom., =
583,99 „ „ „ „ 0°,00 „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,73764 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22075 „
Dieses giebt für 100 Theile Luft:

	dem Gewichte nach:	dem Volum nach:
Sauerstoff	23,03	20,82
Stickstoff	76,97	79,18.

Analyse VIII. Den 8. November, Abends.

Wetter: trübe; — Windstille; — äufsere Temperatur: 0° C.
Es wurden durchgelassen:
640,00 CC. Stickgas, gemessen bei 23° C. u. 0,7492 Met. Barom., =
582,07 „ „ „ „ 0° „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,73522 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,21900 „
Dieses giebt für 100 Theile Luft:

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	22,95	20,76
Stickstoff	77,05	79,24.

Analyse IX. Den 9. November, Mittags.

Wetter: trübe; — Windstille; — äufsere Temperatur: 1°,9 C.
Es wurden durchgelassen :
640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 22°,25 C. u. 0,7515 Met. Barom., =
585,31 „ „ „ „ 0°,00 „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,73931 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22200 „
Dieses entspricht folgenden Procenten :

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	23,09	20,88
Stickstoff	76,91	79,12.

Analyse X. Den 9. November, Abends.

Wetter: Nebel; — Windstille; — äufsere Temperatur: 3°,8 C.
Es wurden durchgelassen :
640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 22°,9 C. u. 0,7517 Met. Barom., =
584,19 „ „ „ „ 0°,0 „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,73789 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22000 „
Dieses giebt für 100 Theile Luft :

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	22,96	20,77
Stickstoff	77,04	79,23.

Analyse XI. Den 10. November, Mittags.

Wetter: trübe; — Windstille; — äufsere Temperatur: 7°,5 C.
Es wurden durchgelassen :
640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 22°,5 C. u. 0,7562 Met. Barom., =
588,47 „ „ „ „ 0°,0 „ „ 0,7600 „ „

Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,74331 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22200 „

Dieses entspricht folgenden Procenten :

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	23,00	20,80
Stickstoff	77,00	79,20.

Analyse XII. Den 10. November, Abends.

Wetter: trübe; — Windstille; — äufsere Temperatur: 2°,5 C.
Es wurden durchgelassen :
640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 23°,1 C. u. 0,7567 Met. Barom., =
587,67 „ „ „ „ 0°,0 „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,74230 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22275 „

Dieses giebt für 100 Theile Luft :

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	23,08	20,87
Stickstoff	76,92	79,13.

Analyse XIII. Den 11. November, Mittags.

Wetter: heiter; — Windstille; — äufsere Temperatur: 5°,6 C.
Es wurden durchgelassen :
640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 23°,1 C. u. 0,7567 Met. Barom., =
587,67 „ „ „ „ 0°,0 „ „ 0,7600 „ „
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,7423 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . . 0,2220 „

Dieses giebt für 100 Theile Luft :

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	23,02	20,82
Stickstoff	76,98	79,18.

Analyse XIV. Den 11. November, Abends.

Wetter: trübe; — Windstille; — äufsere Temperatur: 3°,1 C.
Es wurden durchgelassen :

640,00 CC. Stickgas, gemess. bei 22° C. u. 0,7568 Met. Barom., =
589,93 » » » » 0° » » 0,7600 » »
Gewicht dieses Stickgases . . . . . 0,74515 Grm.
Gewichtszunahme der Phosphorröhre . 0,22200 »

Dieses entspricht nachstehenden Procenten :

	dem Gewichte nach :	dem Volum nach :
Sauerstoff	22,95	20,77
Stickstoff	77,05	79,23.

Zur leichteren Uebersicht stelle ich die obigen Beobachtungen tabellarisch zusammen :

Tabelle der atmosphärischen Verhältnisse zu Moskau, im Herbste 1847, während der gröfsten Ausbreitung der Cholera daselbst.

Die analysirte Luft geschöpft :
2 Meter über der Erdoberfläche, 129,3 Meter über dem Meeresspiegel
(N. Breite = 55° 45′, O. Länge von Paris = 35° 17′).

	Moskau 1847. A. Styl.	Moskau 1847. N. Styl.	Tageszeit.	Wetter.	Wind.	Barometer bei 0° C. in Metern.	Aeufsere Temperatur.	Zusammensetzung der Luft. Gewichtsprocente. Sauerstoff.	Gewichtsprocente. Stickstoff.	Volumprocente. Sauerstoff.	Volumprocente. Stickstoff.
I.	22. Oct.	3. Nov.	Mittag	Regen	SO. 3	0,7513	2°,5 C.	23,09	76,91	20,88	79,12
II.	„ „	„ „	Abend	Regen	Stille	0,7505	5°,0 „	22,96	77,04	20,76	79,24
III.	23. „	4. „	Mittag	Regen	W. 3	0,7513	3°,1 „	22,92	77,08	20,73	79,27
IV.	„ „	„ „	Abend	Wolk. u. Mondsch.	Stille	0,7557	0°,6 „	23,05	76,95	20,85	79,15
V.	26. „	7. „	Mittag	Wolk. u. Sonnensch.	NW. 3	0,7521	5°,0 „	23,10	76,90	20,89	79,11
VI.	„ „	„ „	Abend	Trübe	NW. 3	0,7521	0°,0 „	23,03	76,97	20,82	79,18
VII.	27. „	8. „	Mittag	Trübe	Stille	0,7498	2°,5 „	23,03	76,97	20,82	79,18
VIII.	„ „	„ „	Abend	Trübe	Stille	0,7492	0°,0 „	22,95	77,05	20,76	79,24
IX.	28. „	9. „	Mittag	Trübe	Stille	0,7515	1°,9 „	23,09	76,91	20,88	79,12
X.	„ „	„ „	Abend	Nebel	Stille	0,7517	3°,8 „	22,96	77,04	20,77	79,23
XI.	29. „	10. „	Mittag	Trübe	Stille	0,7562	7°,5 „	23,00	77,00	20,80	79,20
XII.	„ „	„ „	Abend	Trübe	Stille	0,7567	2°,5 „	23,08	76,92	20,87	79,13
XIII.	30. „	11. „	Mittag	Heiter	Stille	0,7567	5°,6 „	23,02	76,98	20,82	79,18
XIV.	„ „	„ „	Abend	Trübe	Stille	0,7568	3°,1 „	22,95	77,05	20,77	79,23
	Mittel der Sauerstoff- und Stickstoffprocente . . .							23,016	76,984	20,816	79,184

Gröfste Differenz der einzelnen Resultate der Luftanalysen . { in Gewichtsprocenten = 0,18; in Volumprocenten = 0,16.

War nun die Sauerstoff- und Stickstoffmenge in der atmosphärischen Luft von Moskau während des Culminationspunktes der Cholera-Epidemie in dieser Stadt normal oder nicht? — Nach den Erfahrungen, die man mit unseren jetzigen analytischen Mitteln gesammelt hat, kann man nur eine bejahende Antwort geben; denn die Ergebnisse der zuverlässigsten eudiometrischen Untersuchungen gesunder Luft stehen sowohl in Bezug auf die Mittelwerthe, als auch in Bezug auf die Grenzen, in welche die Differenzen der Einzelresultate eingeschlossen sind, den Ergebnissen meiner Versuche so nahe, dafs man beide nothwendig für den Ausdruck eines und desselben Verhältnisses halten mufs.

So fanden Dumas und Boussingault, die nach ihrer ausgezeichneten Methode *) sowohl den Sauerstoff, als den Stickstoff dem Gewichte nach bestimmten, im Jahre 1841 in der Luft von Paris folgende Gewichtsprocente Sauerstoff:

22,92	23,01	23,08
23,06	23,00	23,07
23,03	23,00	22,89 **).

Das Mittel dieser Procente ist 23,007 und die gröfste Differenz 0,19.

Einen eben so grofsen Grad von Uebereinstimmung mit meinen Resultaten zeigen auch die von Brunner ***).

Wollte aber jemand, — was wohl der Methode zu viel trauen hiefse, — die meistens in Hunderteln eines Procents bestehenden und nie $\frac{2}{10}$ pC. erreichenden Differenzen meiner Resultate dennoch von stattgefundenen Abänderungen in der

---

*) Recherches sur la vérit. constit. de l'air atmosph.; par Dumas et Boussingault. *In:* Ann. de Chim. et de Phys. 3me sér. III, p. 261 seqq.

**) Ebendas. p. 304.

***) Description de quelques procédés pour l'analyse de l'atmosphère; par C. Brunner. Ebendas. p. 317.

Zusammensetzung ableiten und in diesen Abänderungen ein Causalmoment der Cholera-Epidemie erblicken, so gäbe es nur dann einen scheinbaren Grund hierzu, wenn die eudiometrischen und epidemischen Schwankungen einander proportional gewesen wären; allein dieses hat in Moskau eben so wenig, als in Wien, stattgefunden *).

Mögen wir es nun auch dahinstellen, welcher Ursache die von Baumgartner zur Zeit der Cholera in Wien beobachtete und die Grenzen der Beobachtungsfehler bedeutend überschreitenden Differenzen in dem Sauerstoffgehalt der Luft zuzuschreiben seyen; so viel, wiederhole ich, ist aus dem Obigen einleuchtend, dafs man nicht anstehen kann, die während der Cholera-Epidemie von 1847 ermittelte Zusammensetzung der Moskauer Luft für normal zu erklären.

Notizen über Hippursäure und ihre Oxydationsproducte durch Bleisuperoxyd;

von Dr. *H. Schwarz.*

Vor einiger Zeit bot sich mir die Gelegenheit dar, mir eine gröfsere Menge von Hippursäure zu bereiten. Ich benutzte sie, um die Oxydationsproducte derselben durch Bleisuperoxyd einem wiederholten Studium zu unterwerfen.

Im Laufe der Untersuchung wurde ich auf einige Nebenerscheinungen geführt. Das Resultat dieser Arbeiten liegt vor.

*) De cholerae epidemiae nonnull. caus. atmosph. p. 158—163. — Bulletin de la Société Impér. des Naturalistes de Moscou, tome XXIII, no. III, année 1850.

1. *Amorphe Modification der Hippursäure.*

Die Hippursäure zeichnet sich sowohl für sich, als auch in ihren Salzen durch eine grofse Neigung zur Krystallisation aus. Um so merkwürdiger erschien die Beobachtung Liebig's (diese Annalen Bd. LXV, S. 351), dafs die Hippursäure sich aus Alkohol nach monatelangem Stehen in krümlichen, blumenkohlartigen Massen absetzt.

Bei der Darstellung des Hippursäureäthers erhielt ich zufällig dergleichen amorphe Hippursäure in ziemlich reinem Zustande und unterwarf sie daher der Analyse. Ich hatte sehr reine, schön krystallisirte Hippursäure in kochendem, absolutem Alkohol aufgelöst und alsdann Salzsäuregas bis zur Sättigung hineingeleitet. Beim Verdünnen mit Wasser fiel der Hippursäureäther ölartig zu Boden. Er wurde durch Umkrystallisation aus sehr verdünntem, kochendem Alkohol gereinigt. Aus der Mutterlauge setzten sich die blumenkohlartigen Massen der fraglichen Hippursäure ab. Diese zeigte unter dem Mikroscop ein völlig amorphes Ansehen. Nur sehr wenige kurze Krystalle erschienen beigemengt. Sie löst sich ziemlich leicht, ohne vorher zu schmelzen, in kochendem Wasser auf und scheidet sich aus demselben beim Erkalten wieder unverändert ab. Ihre wässerige Lösung reagirt deutlich sauer. In Ammoniak ist sie, besonders beim Erwärmen, sehr leicht löslich; durch Salzsäure wird aus der Lösung krystallisirte Hippursäure gefällt. Auch giebt die Ammoniaklösung, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und zum Kochen erhitzt, sehr deutlich das so schön krystallisirte Silbersalz der Hippursäure. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz verliert auch bei 100° C. kein Wasser. Die Resultate der Analysen, welche mit geschmolzenem Kupferoxyd und vorgelegter Kupferblechspirale ausgeführt und durch Darüberleiten von reinem Sauerstoffgas beendet wurden, waren nun folgende:

I. 0,4335 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,9580 Grm. CO_2 = 0,26127 Grm. C. und 0,2050 Grm. HO = 0,02277 Grm. H.

II. 0,2738 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1305 Grm. HO = 0,01450 H; die CO_2 ging verloren.

III. 0,3755 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,4745 Grm. Pt Cl_2 + Cl Am = 0,02982 Grm. N.
0,2070 „ Pt = 0,02941 „ N.

Die Substanz wurde nun nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

IV. 0,3320 Grm. Subst., bei 100° C. getrocknet, gaben 0,7360 Grm. CO_2 = 0,20072 Grm. C und 0,1645 Grm. HO = 0,018277 Grm. H.

	berechnet		gefunden I.	II.	III.	IV.
C_{18}	108	60,33	60,27	„	„	60,45
H_9	9	5,02	5,25	5,29	„	5,50
N	14	7,82	„	„	7,88	„
O_6	48	26,83	„	„	„	„
	179	100,00.				

Also lag amorphe Hippursäure (C_{18} H_9 NO_6) vor.

2. *Doppelsalz von hippursaurem und benzoësaurem Baryt.*

Zufällig wurde ein Gemenge von Hippursäure und Benzoësäure erhalten. Um nun die Hippursäure nicht gänzlich verloren gehen zu lassen, versuchte ich durch die Barytsalze beide Säuren von einander zu trennen. Nach einer Angabe in Löwig's Handbuch der organischen Chemie sollte nämlich der in Nadeln krystallisirende, benzoësaure Baryt in Wasser schwer löslich seyn, während ich wufste, dafs der hippursaure Baryt ein sehr leichtlösliches Salz darstellt. Das Gemenge beider Säuren wurde daher mit Barytwasser gesättigt, die Lösung mit Kohlensäure behandelt, aufgekocht, filtrirt und eingedampft. Jedoch erst

bei starker Concentration setzten sich daraus silberglänzende, leichte Blättchen ab, die sich durch die Analyse als benzoësaurer Baryt zu erkennen gaben. Das Salz verlor nämlich beim Trocknen bei 100° C. 8,30 resp. 8,28 pC. Wasser. Das trockne Salz gab 44,23 pC. C, 2,87 pC. H und 40,76 pC. BaO. Die Formel: $C_{14} H_5 O_3 + BaO$ verlangt 44,31 pC. C, 2,63 pC. H und 40,41 pC. BaO; 2 Aeq. Wasser entsprechen 8,67 pC.

Später krystallisirte auch hippursaurer Baryt in wachsglänzenden, rhombischen Täfelchen heraus, deren Analyse 30,89 pC. BaO ergab. Die Berechnung verlangt für $\overline{Hi} + BaO$ 31,06 pC. BaO.

Endlich setzten sich aus der, bis fast zur Syrupconsistenz eingedampften, Mutterlauge eigenthümliche, matte Warzen ab, welche aus concentrischen Dendriden zusammengesetzt erschienen.

Diese gaben, mit Salzsäure zersetzt, ein Gemenge von Benzoësäure und Hippursäure.

Durch sorgfältiges Auslesen der beigemengten Krystalle von hippursaurem Baryt und mehrmaliges Umkrystallisiren erhielt man die Verbindung endlich rein. Es wurde auch absichtlich ein Gemenge von 1 Aeq. Benzoësäure und 1 Aeq. Hippursäure bereitet, dieses in Wasser gelöst und mit Barytwasser gesättigt. Die klare Lösung setzte beim Eindampfen zuerst wieder benzoësauren, dann hippursauren Baryt ab, lieferte aber zuletzt eine ziemlich grofse Menge des erwähnten Doppelsalzes.

Die Analyse gab folgende Resultate:

A. Wasserbestimmung.

I. 0,2472 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C. 0,0187 Grm. HO.

II. 0,1613 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 100° C. 0,012 Grm. HO.

B. Barytbestimmung.

III. 0,0760 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0405 Grm. $BaO + SO_3 = 0,02658$ BaO.

IV. 0,1443 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,0780 Grm. BaO + SO_3 = 0,051143 Grm. BaO.

V. 0,2261 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1180 Grm. BaO + SO_3 = 0,077445 Grm. BaO.

C. Verbrennungen mit chromsaurem Bleioxyd.

VI. 0,5365 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,8580 Grm. CO_2 = 0,2340 Grm. C und 0,1715 Grm. HO = 0,01905 Grm. H.

VII. 0,3685 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,5685 Grm. CO_2 = 0,159954 Grm. C und 0,1207 Grm. HO = 0,13411 Grm. H.

D. Stickstoffbestimmung.

VIII. 0,2180 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,1255 Grm. Pt Cl_2 + Cl Am, oder 0,0555 Grm. Pt = 0,00788 Grm. N.

	berechnet	
2 BaO	153,2	34,42
C_{32}	192	43,13
H_{14}	14	3,14
N	14	3,14
O_9	72	16,17
4 aq.	36	7,48.

	gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
BaO	»	»	34,18	34,29	34,25	»	»	»
C	»	»	»	»	»	43,43	43,41	»
H	»	»	»	»	»	3,55	3,64	»
N	»	»	»	»	»	»	»	3,61
HO	7,56	7,43.						

Die Analysen I., III. und VI. sind mit einem Salz angestellt, das mit dem zufälligen Gemisch von Benzoësäure und Hippursäure dargestellt war, die übrigen mit einem Salze, das aus einem absichtlichen Gemische beider Säuren erhalten wurde.

Die Formel ist also: $Bz\ O_3 + \overline{Hi} + 2\ BaO + HO + 4$ aq.

Ein analoges Silbersalz darzustellen, ist mir bis jetzt noch nicht gelungen. Als die nach Aequivalenten gemengten Säuren mit Ammoniak neutralisirt, mit einer ungenügenden Menge salpetersauren Silberoxyds versetzt und der entstandene Niederschlag aus heifsem Wasser umkrystallisirt wurde, bildeten sich blättrige Krystalle, welche beim Glühen 46,97 pC. Silber hinterliefsen. Das benzoësaure Silberoxyd enthält 47,15 pC. Ag. Es hat sich also nur reines, benzoësaures Silberoxyd ausgeschieden.

3. *Ueber die Oxydationsproducte der Hippursäure durch Bleisuperoxyd.*

A. *Benzamid*: $C_{14}\ H_7\ NO_2$.

Dieser interessante Körper wurde von Liebig entdeckt und auf einem sehr weitläufigen Wege aus dem Bittermandelöl dargestellt. Mir selbst ist es nicht gelungen, aus einer Unze rohen Bittermandelöls irgend eine wesentliche Menge reines Benzamid zu erzeugen, da die Quellen der Verluste zu bedeutend sind. Bekanntlich hat Fehling das Verdienst, zuerst die Bildung des Benzamids aus der Hippursäure entdeckt zu haben. Er nahm an, dafs die Hippursäure aus Benzamid und Fumarsäure bestehe.

$$\underbrace{C_{14}\ H_7\ NO_2}_{\text{Benzamid.}} + \underbrace{C_4\ H\ O_3}_{\text{Fumarsäure.}} = \underbrace{C_{18}\ H_8\ NO_5}_{\text{Hippursäure.}}$$

Seit der Entdeckung von Dessaignes aber, dafs nämlich die Hippursäure durch Kochen mit starken Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Glycocoll zerfalle, war diese Erklärung nicht länger statthaft. Das Benzamid mufste aus der präexistirenden Benzoësäure und dem durch Oxydation des Glycocolls ausgeschiedenen Ammoniak entstehen, freilich unter Ausscheidung eines Atoms Wasser in einer wässerigen Auflösung, während man bis jetzt noch kein Mittel kennt, um aus Benzoësäure,

selbst unter Beihülfe von absolutem Alkohol, durch trocknes Ammoniak Benzamid zu erzeugen. Auch meine Versuche, nach dieser Richtung hin, scheiterten. Selbst als ich Benzoëäther in absolutem Alkohol löste, trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung hineinleitete und diese Flüssigkeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis auf 100° C. *) im Wasserbade erhitzte, erhielt ich keine Spur von Benzamid. Dumas **) Malaguti und Leblanc haben indessen aus Benzoëäther durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak über 100° Benzamid erhalten.

Hierdurch wurde ich veranlafst, die Bildung des Benzamids aus der Hippursäure näher zu studiren.

Es wurde nach Fehling's Vorschrift Hippursäure mit Bleisuperoxyd zusammengerieben, mit Wasser übergossen und in einer weiten Schale oder grofsem Kolben zum Kochen erhitzt. Es entwickelte sich viel Kohlensäure. Die Hippursäure löste sich allmählig auf, und es bildete sich, ganz wie Fehling angegeben, viel hippursaures Bleioxyd, das sich bei der geringsten Abkühlung, so besonders an der Oberfläche, in Krystallen ausschied und dadurch ein sehr lästiges Aufsteigen der Masse bewirkte. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wurde das Bleisalz sogleich zersetzt, das Uebersteigen liefs nach und es fiel schwefelsaures Bleioxyd zu Boden, das dem unzersetzten Bleihyperoxyd sich beimengend, ihm eine heller chocoladenbraune Färbung ertheilte.

So wurde mit Aufkochen, sorgfältigem Zusatz von Schwefelsäure etc. fortgefahren, bis selbst ein Ueberschufs von Bleisuperoxyd keine weitere Zersetzung zu bewirken schien. Ein

---

*) Zu einer höheren Temperatur wagte ich nicht zu erwärmen, da man den Druck, den das sich entwickelnde Ammoniak hervorbringen mufste, nicht berechnen konnte. Für absoluten Alkohol, der bei 79° C. kocht, ist 100° C. schon eine hohe Temperatur.

**) Diese Annalen Bd. LXIV, S. 335.

Mal wurde eine kleine Menge Hippursäure in der Art behandelt, dafs man nach jedesmaligem längerem Kochen die klare Flüssigkeit abgofs, das Bleioxyd erst durch wenig verdünnte Schwefelsäure, dann den Rest durch Schwefelwasserstoffgas entfernte und das Filtrat hiervon auf's Neue mit frischem Bleisuperoxyd behandelte. Man erhielt hierbei im Wesentlichen kein anderes Resultat, als bei den übrigen Darstellungen. War die Operation beendet, so wurde die Flüssigkeit noch heifs vom rückständigen Bleisuperoxyd und Bleisulphat abfiltrirt. Das heifse wässerige Filtrat setzte beim Erkalten meist noch etwas Hippursäure ab und lieferte nun beim Verdampfen eine krümliche, weifse Masse. Nur beim langsameren Verdampfen konnten gleich anfangs undeutliche Krystalle erhalten werden.

Beim Wiederauflösen der Masse in wenig kochendem Wasser blieb eine kleine Menge eines weifsen, glänzenden, in Wasser fast unlöslichen Körpers zurück (s. u.). Beim Erkalten, so wie beim weiteren Eindampfen, krystallisirten weifse, undeutliche Krystalle, die sich unter dem Mikroscop als gekrümmte Nadeln zu erkennen gaben. Von dieser Krystallisationsform des Benzamids war in den früheren Arbeiten über dasselbe nichts erwähnt, und da auch einige Analysen, angestellt mit einer Substanz, die wahrscheinlich mit Hippursäure gemengt war, nicht die Zahlen des Benzamids ergaben, so glaubte ich es anfangs mit einem andern neuen Körper zu thun zu haben. Durch öftere Umkrystallisationen jedoch erhielt ich nicht allein stimmende Analysen, sondern auch Krystalle, welche der Form des Benzamids entsprachen.

Besonders schön und rein krystallisirte das Benzamid jedoch aus einer schwach ammoniakalischen Lösung. Ebenso aus einer sehr verdünnten Kalilauge. Ist die Lösung genügend concentrirt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer festen Masse, aus seidenartigen, weifsen glänzenden Nadeln bestehend, die selbst bei starker (580facher) Vergröfserung keine Dimensionen in der

Breite zeigen. Sie verwandeln sich aber bald, ganz wie Fehling angiebt, in grofse, glänzende Krystalle, die man schon mit dem blofsen Auge als quadratische Tafeln erkennen kann. Bringt man einen Tropfen einer concentrirten Benzamidlösung unter das Mikroscop, so sieht man zuerst sehr rasch die feinen Nadeln anschiefsen. Sehr bald aber bemerkt man, dafs sich unter ihnen, indem sie aufgelöst werden, die grofsen quadratischen Tafeln bilden, die aus kleineren zusammengehäuft erscheinen.

Bei der Umkrystallisation aus Wasser erhält man die feinen Nadeln nie, wohl aber die quadratischen Tafeln. Ich hatte anfangs die Anwendung des Ammoniaks vermieden, ebenso die Gegenwart von freier Säure, weil vom Benzamid angegeben war, dafs es sich auf das Leichteste mit Säuren und Alkalien in Benzoësäure und Ammoniak verwandele. Indessen belehrten mich weitere Versuche bald, dafs kleinere Mengen von Säuren und Alkalien gar nicht, oder doch sehr langsam zersetzend auf das Benzamid einwirken. Nur durch sehr concentrirte Kalilauge, oder sehr langes Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es völlig zersetzt (s. u. die Analysen).

Das Benzamid schmilzt beim Erhitzen, und zwar ungefähr *) bei 100° C.; es erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch. Schon wenige Grade über seinem Schmelzpunkte fängt es an zu verdampfen und destillirt ziemlich unverändert über; der Rückstand bräunt sich aber etwas und seine Analyse ergiebt keine richtigen Resultate. Es wurde daher immer nur bei 70—80° getrocknet, und da es in diesem Zustande zu voluminös war, um im Schiffchen abgewogen zu werden, im Mörser mit etwas erwärmtem Kupferoxyd gemischt und so in die Röhre eingefüllt; der Rest der Röhre wurde jedoch mit geschmolzenem

*) Das reine Benzamid schmilzt bei 115° C. d. R.

Kupferoxyd gefüllt. Ueber Schwefelsäure getrocknetes Benzamid verliert bei 70—90° kein Wasser.

Die Resultate der Analysen waren nun folgende :

a. *Aus Wasser, ohne Ammoniakzusatz krystallisirt.*

I. Gekrümmte Nadeln. 0,238 Grm. Substanz, bei 80° C. getrocknet, gaben 0,6070 Grm. CO_2 — 0,16554 Grm. C.
0,1360 „ HO — 0,01511 „ H.

II. Dieselbe Substanz. 0,3245 Grm., bei 70° getrocknet, gaben 0,5825 Grm. Pt Cl_2 + Cl Am = 0,03661 Grm. N.
0,2580 „ Pt = 0,03664 „ N.

III. Grofse, breite Krystalle, durch Umkrystallisation aus Wasser gewonnen; 0,3410 Grm. Substanz, bei 80° C. getrocknet, gaben 0,8690 Grm. CO_2 = 0,2370 Grm. C.
0,1820 „ HO = 0,0202 „ H.

IV. Dieselbe Substanz. 0,3050 Grm. Substanz, bei 70° getrocknet, gaben 0,7710 Grm. CO_2 — 0,21027 Grm. C.
0,1610 „ HO — 0,01788 „ H.

V. Dieselbe Substanz. 0,2520 Grm., bei 70° C. getrocknet, gaben 0,4510 Grm. Pt Cl_2 + Cl Am = 0,928344 Grm. N.
0,1990 „ Pt = 0,028270 „ N.

b. *Aus Ammoniak umkrystallisirt.*

VI. Grofse, breite Krystalle, bei 70° C. getrocknet. 0,3225 Grm. Substanz gaben 0,8210 Grm. CO_2 = 0,22391 Grm. C.
0,1775 „ HO = 0,02564 „ H.

VII. 0,2315 Grm. derselben Substanz gaben
0,4106 Grm. Pt Cl_2 + Cl Am = 0,025709 Grm. N.
0,1805 „ Pt 0,025644 „ N.

VIII. Aehnliche Krystalle, aus der Mutterlauge der vorigen angeschossen. 0,1457 Grm. Substanz, bei 70° getrocknet, gaben 0,3688 Grm. CO_2 = 0,100582 Grm. C. Die Wasserbestimmung ging verloren.

		berechnet
C_{14}	84	69,42
H_7	7	5,78
N	14	11,56
O_2	16	13,24
	121	100,000.

	gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	69,55	»	69,50	68,44	»	69,42		69,04
H	6,34	»	5,92	5,86	»	6,11	»	»
N	»	11,29	»	»	11,23	»	11,11	»

Wurde Benzamid, sowohl das aus Wasser, als das aus verdünntem Ammoniak krystallisirte, mit verdünnter Salzsäure eingedampft, so wurde nur ein Theil desselben in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt. Merkwürdiger Weise wurde dabei fast immer $\frac{1}{3}$ des ganzen Ammoniakgehaltes durch die Fällung mit Platinchlorid gefunden. Es schien also, als ob die entstandene Benzoësäure das übrige Benzamid vor Zersetzung schützte. Indessen, als man das Benzamid stundenlang mit concentrirter Salzsäure, unter beständiger Erneuerung derselben, kochte, so erhielt man allen Stickstoff des Benzamids als Salmiak, so dafs diese Zersetzung, anstatt der Verbrennung mit Natronkalk, zur Bestimmung des Stickstoffs dienen konnte.

So gaben durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure, Versetzen mit Platinchlorid etc. :

I. 0,1983 Grm. (gekrümmte Nadeln, aus Wasser krystallisirt), bei 70° C. getrocknet, gaben 0,049 Grm. Pt = 0,006961 Grm. N.

Es war diefs dieselbe Substanz, wie oben zu Analysen I und II.

II. 0,2373 Grm. Substanz (s. ob. Analyse VI—VIII), bei 70 °C. getr., gaben 0,1290 Grm. $PtCl_2 + ClAm$ = 0,008107 Grm. N.
0,0570 » Pt = 0,008098 » N.

III. 0,1300 Grm. ders. Subst., mehrmals mit verdünnter Cl H abgedampft, gab. 0,0773 Grm. Pt Cl_2 + Cl Am = 0,004858 Grm. N.
0,0340 » Pt = 0,004830 » N.

berechnet		gefunden		
		I.	II.	III.
½ N = 3,85 pC. *)	N	3,51	3,4	3,73.

0,1450 Grm. Substanz (dieselbe, wie zu Analyse I. und II.), bei 70° getrocknet, gaben, mit concentrirter Salzsäure 2 Stunden gekocht, 0,2640 Grm. Pt Cl_2 + Cl Am = 0,016592 Grm. N.
0,1160 » Pt = 0,016479 „ N.

berechnet	gefunden
N = 11,56 pC.	N = 11,45 pC.

Das Benzamid hat keinen Geruch und einen schwach bitterlichen, aromatischen Geschmack.

Wird reines Benzamid einer erneuten Behandlung mit Bleisuperoxyd und Wasser unterworfen, so erleidet es, selbst bei längerem Kochen, keine weitere Veränderung, eine Erscheinung, ohne welche die Darstellung des Benzamids auf diesem Wege überhaupt unmöglich wäre. Wird aber etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure hinzugefügt und gekocht, so wird es langsam oxydirt. Es geht dabei in einen eigenthümlichen Körper über, der bewirkt, dafs sich die farblos vom Bleisuperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit beim Zusatz von Ammoniak und Stehen an der Luft bräunt, und auch einen braunen, humusartigen Absatz bildet. Weitere Untersuchungen hierüber behalte ich mir vor.

B. *Hipparaffin* : C_{16} H_8 NO_2.

Schon bei der Darstellung des Benzamids habe ich erwähnt, dafs beim Umkrystallisiren des rohen Productes aus heifsem Wasser eine seidenglänzende krystallinische, in heifsem Wasser fast unlösliche Masse zurückblieb.

Auch das Benzamid der zweiten oder dritten Umkrystallisation liefs beim Auflösen in möglichst wenig heifsem Wasser

*) Der leichteren Vergleichung halber ist hier der Stickstoff des durch Salzsäure ausgeschiedenen Ammoniaks berechnet worden.

immer noch von diesem eigenthümlichen Körper zurück. Er war in kochendem Alkohol leicht auflöslich und konnte daher auch aus dem Rückstande von Bleihyperoxyd und schwefelsaurem Bleioxyd durch diese Flüssigkeit leicht ausgezogen werden. Beim Erkalten krystallisirte er daraus in unendlich feinen, seidenartig glänzenden, dicht verfilzten Nadeln.

Ich hatte nun bemerkt, dafs diese Substanz, die ich bis dahin nur in sehr kleinen Mengen bekommen hatte, sich besonders dann bildete, wenn ich zufällig, bei der Fällung des Bleioxydes durch Schwefelsäure, einen kleinen Säureüberschufs zugefügt hatte. Ich versuchte daher die Hippursäure durch Bleisuperoxyd und eine gröfsere Menge Schwefelsäure zu oxydiren. Wie grofs war meine Freude, als beim gelinden Erwärmen, nach einer sehr lebhaften Kohlensäureentwickelung, die ganze Masse plötzlich fest wurde, und zwar, wie es deutlich zu bemerken war, durch Bildung dieser seidenglänzenden Nadeln.

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn man der Schwefelsäure Phosphorsäure substituirt.

Bei Anwendung von Bleisuperoxyd und Salpetersäure erhielt man fast noch ein günstigeres Resultat. Salzsäure entwickelte dagegen blofs Chlor, welches unverändert entwich. Die Operation wurde nun im Grofsen ausgeführt. Ich fand dabei, dafs ein ziemlich beträchtlicher Ueberschufs von Bleihyperoxyd und Schwefelsäure, dann aber auch nur ein gelindes Erwärmen zum Gelingen nöthig war. Als ich einmal zu rasch erhitzte, erhielt ich aus dem Filtrat nur Benzoësäure; das Glycocoll war aus der Hippursäure ausgeschieden worden und hatte sich für sich oxydirt (s. u.).

Die steifgewordene Masse wurde noch heifs auf ein Filter gebracht und mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis keine Säure mehr in derselben enthalten war.

Das Filtrat setzte beim Erkalten noch Hipparaffin ab und lieferte beim Eindampfen, besonders, wenn man die freie Säure

durch Ammoniak abgestumpft und bei Anwendung von Salpetersäure das Bleioxyd durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff entfernt hatte, Krystalle von Benzamid. Wurde nicht genügend lange erwärmt, oder war zu wenig Säure vorhanden, so wurde weniger Hipparaffin gebildet, dagegen fand sich immer noch eine grofse Menge Hippursäure unverändert vor, daneben aber immer schon eine kleine Menge Benzamid.

Der Rückstand auf dem Filter wurde nun getrocknet, abgelöst, gepulvert und mit starkem Alkohol ausgekocht, von dem man aber nicht zu wenig anwenden durfte, damit das auskrystallisirende Hipparaffin nicht das Filter verstopfte. Es wurde möglichst rasch filtrirt und der Rückstand auf dem Filter mit kochendem Alkohol ausgewaschen.

Die vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten lieferten nun beim Erkalten und beim weiteren Abdampfen, bis auf den letzten Tropfen, sehr schöne, büschelförmig vereinigte, silberweifse Nadeln, die so voluminös waren, dafs sie dem Gewichte nach sehr wenig betrugen. Auch blieb sehr viel Alkohol in ihren Zwischenräumen zurück, und so ist man denn beim Trocknen in der Wärme der Gefahr ausgesetzt, dafs die ganze Substanz auf dem Filter sich wieder auflöste. Man mufs daher zwischen Papier über Schwefelsäure trocknen. Auch ist nicht gut an ein völliges Auswaschen mit Alkohol zu denken, da dieser auch in der Kälte die Substanz zu rasch auflöst. Das beste Verfahren zur Reinigung ist daher diefs, dafs man sie trocknen läfst, zerreibt und alsdann mit Wasser auskocht und auf dem Filter lange mit heifsem Wasser auswäscht. Auch kann man, besonders zur Entfernung der oft beigemengten Hippursäure, dem Wasser eine geringe Menge Ammoniak zusetzen. Das wässerige Filtrat setzte eine sehr geringe Menge Hipparaffin in sehr feinen Nadeln ab. Die geringe Auflöslichkeit des Hipparaffins in Wasser scheint theilweise auf der Nichtbenetzbarkeit desselben durch diese Flüssigkeit, analog der arsenigen Säure,

zu beruhen, wenigstens setzt es sich aus der wässerigen Auflösung, die man bei der Bereitung desselben erhält, in verhältnifsmäfsig gröfserer Menge ab.

Die zur Analyse verwendete Substanz verbrannte ohne allen Rückstand. Bei den organischen Elementaranalysen ging sie leicht unverbrannt durch, es mufste daher äufserst langsam verbrannt werden; die besten Analysen waren die mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführten.

Die Substanz wurde meistens über concentrirter Schwefelsäure und alsdann noch zum Ueberflufs bei 100° C. getrocknet; sie verlor dabei kein Wasser, enthält daher kein Krystallwasser.

I. Erste Darstellung. 0,2735 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,7195 Grm. CO_2 und 0,1515 Grm. HO.

II. Dieselbe Substanz. 0,2875 Grm. Substanz, bei 100° C. getr., gaben 0,4950 Grm. $PtCl_2 + Cl\,Am$ = 0,03110 Grm. N.
0,2185 „ Pt = 0,03104 „ N.

III. Nochmals mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt. 0,2380 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,6225 Grm. CO_2 und 0,1280 Grm. HO.

IV. Dieselbe Substanz. 0,1720 Grm., bei 100° C. getrocknet gaben 0,2993 Grm. $PtCl_2 + Cl\,Am$ = 0,018809 Grm. N.
0,1305 „ Pt = 0,018540 „ N.

V. Neue Bereitung, besonders sorgfältig gereinigt. 0,2385 Grm. Substanz gaben 0,620 Grm. CO_2 und 0,1335 Grm. HO.

VI. Dieselbe Substanz. 0,3940 Grm. Substanz gaben 1,0310 Grm. CO_2. Das Wasser ging verloren.

VII. Dieselbe Substanz. 0,2830 Grm. Substanz gaben
0,4535 Grm. $PtCl_2 + Cl\,Am$ = 0,28501 Grm. N.
0,2000 „ Pt = 0,28415 „ N.

	berechnet	
C_{16}	96	71,64
H_8	8	5,97
N	14	10,45
O_2	16	11,95
	134	100,000.

	gefunden							
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	Mittel
C	71,75	„	71,33	„	71,31	71,36	„	71,44
H	6,08	„	5,97	„	6,21	„	„	6,09
N	„	10,75	„	10,79	„	„	10,06	10,53

Aus diesem allem ergiebt sich also die Formel: $C_{16} H_8 NO_2$.

Was die Eigenschaften der Substanz betrifft, so sind ihre Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse schon oben erwähnt worden. Hier ist nur noch hinzuzufügen, dafs sie auch sehr leicht in Aether löslich ist, aus demselben aber, wegen seiner raschen Verflüchtigung, nur verworren krystallisirt. Unter dem Mikroscope erscheinen die Krystalle als sehr feine Nadeln, die nach den Enden spitz zulaufen. Wegen ihrer grofsen Weichheit lassen sie sich nur schlecht pulvern. Die Reaction, sowohl der alkoholischen, als auch der heifsen wässerigen Lösung, ist völlig neutral. Wegen seiner geringen Löslichkeit zeigt das Hipparaffin keinen Geschmack, ebenso keinen Geruch.

In Ammoniak und verdünnter Salzsäure *) und Schwefelsäure ist es selbst beim Kochen nicht mehr und nicht weniger löslich als in reinem Wasser. Ebensowenig wirkt wässerige Kalilauge auf dasselbe ein. Eine alkoholische Kalilösung löst es natürlich leicht auf, es wird indessen durch Wasser unverändert gefällt.

Erst beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt das Hipparaffin Ammoniak, es bleibt indessen immer noch ein grofser

*) Die Lösung gab mit Platinchlorid und Alkohol keinerlei Platindoppelsalz.

Theil desselben unzersetzt, der sich beim Uebergiefsen mit Wasser unverändert ausscheidet.

Beim Glühen mit Natronkalk endlich wird aller Stickstoff desselben als Ammoniak ausgetrieben, aufserdem geht viel Benzol über.

Durch concentrirte Schwefelsäure wird es in der Kälte farblos gelöst; die Lösung bräunt sich beim Erwärmen schwach, bei Zusatz von viel Wasser wird das Hipparaffin ziemlich unverändert ausgeschieden.

Durch concentrirte Salpetersäure wird es beim Erwärmen ziemlich leicht, aber ohne Gasentwickelung gelöst und scheidet sich beim Erkalten, besonders aber beim Zusatz von Wasser, unverändert ab. Dagegen erfolgt durch rothe, rauchende Salpetersäure die Auflösung schon in der Kälte, indem zugleich die Substanz ölartig schmilzt. So lange man noch nicht zum Kochen erhitzt hat, läfst sich durch Wasser auch dann noch der gröfste Theil der Substanz unverändert ausscheiden. Beim Erwärmen jedoch scheint sich etwas Gas zu entwickeln, und alsdann wirkt Wasserzusatz nicht mehr fällend. Das Product dieser Zersetzung behalte ich mir für später, wegen Mangel an Material, vor.

Durch Bleisuperoxyd für sich oder mit Säuren, durch saures chromsaures Kali mit oder ohne Schwefelsäure, durch Jodlösung, durch chlorsaures Kali und Salzsäure erfolgt keine wesentliche Veränderung. Das Hipparaffin schmilzt bei ungefähr 200° C. und erstarrt alsdann krystallinisch; bei einer höheren Temperatur destillirt es theilweise unverändert, der Rest färbt sich indessen schwarz. Es verbrennt an der Luft mit leuchtender, rufsender Flamme und hinterläfst wenige, leicht verbrennliche Kohle. Wie man sieht, gehört dieser Körper, obgleich er eine ziemlich grofse Anzahl von Atomen hat, zu den durch chemische Reagentien am wenigsten angreifbaren. Daher wird der von mir provisorisch gebrauchte Name: Hipparaffin, zusammen-

gesetzt aus ἵππος und parum affinis vielleicht nicht unzweckmäfsig erscheinen *).

Die Formel: C_{16} H_8 NO_2 ist nichts anderes, als der empirische Ausdruck der Analysen; ihre Bestätigung konnte nicht aus den Verbindungen oder Zersetzungsproducten des Hipparaffins gefunden werden; ich mufste daher versuchen, sie mit den Erscheinungen bei der Oxydation des Glycocolls und der Bildung des Benzamids in Verbindung zu bringen.

Anzuführen habe ich noch, dafs sowohl bei der Darstellung des Benzamids, als auch besonders bei der Bildung des Hipparaffins sich ein eigenthümlicher, Augen und Lungen reizender Körper verflüchtigt. Als man das überdestillirende Wasser condensirte, reagirte es schwach sauer und reducirte, mit Ammoniak versetzt, schwach das salpetersaure Silberoxyd; also vielleicht Ameisensäure. Diese näher nachzuweisen, gelang indessen nicht; dieser stechende Geruch verschwand auch nicht bei der Sättigung der Flüssigkeit mit Kali.

4. *Zersetzungsproducte des Glycocolls.*

Von besonderer Wichtigkeit war zuerst die Zersetzung des Glycocolls durch schmelzendes Kali. Ich kann weiter nichts thun, als die Resultate Horsford's bestätigen (s. d. Annalen Bd. LX, S. 45). Es entwickelt sich viel Wasserstoff (durch Entzünden), viel Ammoniak (durch den Geruch und den Salmiaknebel nachgewiesen); im Rückstande findet sich Cyankalium und oxalsaures Kali. Ich erlaube mir indessen, diese Zersetzung etwas anders zu interpretiren, als Horsford es gethan hat.

Das Glycocoll zerfällt mit Kalihydrat ganz einfach in:

C_2 O_8	Oxalsäure
C_2 NH	Blausäure
H_3	Wasserstoff
C_4 H_4 NO_2.	

*) Eigentlich müfste es dann Hippparaffin geschrieben werden.

Das Ammoniak ist nur ein secundäres Product, es ist nichts weiter als eine Folge der Zersetzung des Cyankaliums durch überschüssiges Kalihydrat :

$$C_2\,N\,Ka + 5\,HO = C_2\,O_4 + N\,H_3 + 2\,H + KaO.$$

Man könnte freilich auch annehmen, dafs Glycocoll direct durch den oxydirenden Einflufs des Kalihydrats zersetzt worden sey in : $C_2\,O_3 + C_2\,O_4 + N\,H_3 + 5\,H = C_4\,H_4\,NO_3 + 4\,HO$.

Beiläufig gesagt, ist es mir und anderen Chemikern nie gelungen, die kirschrothe Färbung hervorzubringen, welche beim Erwärmen des Glycocolls mit concentrirter Kalilösung entstehen soll.

Ganz analog sind die Erscheinungen der Zersetzung, wenn man Glycocoll mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt. Es tritt ein lebhaftes Aufbrausen von entweichender Kohlensäure ein und es destillirt reine Blausäure über *). Im Rückstande findet sich eine bedeutende Menge schwefelsaures Ammoniak, welches entweder durch partielle Zersetzung und Oxydation der Blausäure, oder auf directem Wege aus dem Glycocoll entstanden ist. Jemehr Blausäure überdestillirt, desto weniger Ammoniak im Rückstande, und umgekehrt. $C_4\,H_4\,NO_3 + 4\,O = C_2\,NH + 2\,CO_2 + 3\,HO$. Die zwei Atome CO_2 sind aus $C_2\,O_3$ durch Zufügung eines Atoms O entstanden : $C_2\,NH + 3\,HO = C_2\,HO_3 + NH_3$. Die Ameisensäure geht aber hier nicht mit über, sondern wird im Momente der Bildung durch Zutritt von 2 O zu $CO_2 + HO$ oxydirt.

Wird dagegen Glycocoll mit Bleisuperoxyd und reinem Wasser erwärmt, so erfolgt eine merkwürdige Zersetzung. Es destillirt nämlich ein stark ammoniakalisches Wasser über und es bleibt kohlensaures Bleioxyd zurück : $C_4\,H_4\,NO_3 + 6\,O$

---

*) Wie bereits in diesen Annalen Bd. LXX, S. 313 mitgetheilt wurde. d. R.

$= 4\ CO_2 + HO + NH_3$. Dabei scheinen jedoch auch zuerst Spuren von Cy H gebildet zu werden. Das Destillat nämlich reducirt salpetersaures Silberoxyd beim Erwärmen zu einem schönen Metallspiegel, es enthält also vielleicht Ameisensäure, entstanden durch die Zersetzung der Blausäure mittelst Wasser. Diese Erscheinung ist um so merkwürdiger, als man doch glauben sollte, es müsse sich in diesem Falle im Rückstande entweder ameisensaures Bleioxyd oder Cyanblei vorfinden. Diefs ist aber nicht der Fall. Denn der Rückstand liefert beim Auskochen mit Wasser im Filtrat kein ameisensaures Bleioxyd. Das wenige Bleioxyd, das sich darin vorfindet, scheint an Reste von unzersetztem Glycocoll gebunden zu seyn.

Der ausgewaschene Rückstand liefert ebenfalls durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure keine Blausäure, enthält also auch kein Cyanblei. Um so weniger hätte sich eigentlich Ameisensäure im Destillate finden sollen. Indessen treibt bekanntlich die Kohlensäure die Blausäure aus ihren Salzen aus. Hatte sich also auch etwas Cyanblei gebildet, so war es möglich, dafs die Kohlensäure dasselbe zersetzte und dafs sich die übergehende Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zerlegte. Jedenfalls aber ist der gröfste Theil des Stickstoffs als Ammoniak übergegangen. Da es eine Möglichkeit gewesen wäre, dafs das alkalische Destillat auch andere ähnliche Basen, wie Ammoniak z. B. Methyliak enthalten hätte ($C_4 H_5 NO_4 = C_2 H_5 N + 2\ CO_2$), so wurde es mit Salzsäure gesättigt, mit Platinchlorid eingedampft und der in kleinen, gelben Octaëdern krystallisirte Rückstand mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen. Bei 100° C. getrocknet und abgewogen, gab er beim Glühen 43,62 und 43,56 pC. Platin als Rückstand. Das Chlorplatinammonium enthält 44,36 pC. Platin. Also war reines Ammoniak übergegangen.

So ergeben also alle diese drei Zersetzungsweisen des Glycocolls folgendes Resultat. Es scheint, als ob im Glycocoll

zwei Atomengruppen existirten; nämlich : $C_2\ O_3 + C_2\ H_4\ N$. Die Oxalsäure wird im ersten Falle an das Kali gebunden, im zweiten und dritten zu Kohlensäure oxydirt, mit dem einzigen Unterschiede, dafs sie im zweiten durch die stärkere Schwefelsäure ausgetrieben wird, im letzten an Bleioxyd gebunden bleibt.

Der Rest : $C_2\ H_4\ N$, spaltet sich leicht, entweder in $C_2\ NH$ und H_2, oder in NH_3 und $C_2\ H$ oder Formyl. Durch oxydirende Mittel geht letzteres durch 3 O in $C_2\ HO_3$ oder Ameisensäure, durch 5 O in 2 CO_2 und HO über.

Auf die Präexistenz dieser Atomengruppe deutet auch die freilich nicht näher geprüfte Angabe Horsford's hin, dafs das Glycocoll durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure sich zerlege in $C_2\ O_3$ (deren Bildung freilich nicht nachgewiesen ist) und in eine Verbindung : $C_2\ H_2\ O + NH_4\ O + SO_3$. Wenn man bei letzterer die Schwefelsäure aufser Acht läfst, so läfst sie sich auch schreiben : $C_2\ H_4\ N + 2\ HO$.

Ganz analoge Verhältnisse zeigen sich nun auch bei der Oxydation der Hippursäure durch Bleisuperoxyd mit oder ohne Säurezusatz. Die Hippursäure ist, um diefs hier zu wiederholen, im wasserfreien Zustande zu betrachten, als eine Verbindung von Glycocoll mit Benzoësäure minus Wasser. Benzoësäure minus Wasser läfst sich vergleichen mit dem Lactid, der wasserfreien Milchsäure minus Wasser. Erlaube man mir, diese hypothetische Verbindung : $C_{14}\ H_4\ O_2$, mit dem Ausdrucke Benzid zu bezeichnen. Mit der Annahme des Benzids in der Hippursäure erklärt es sich auf das Leichteste, warum man aus Benzoësäure und Glycocoll keine Hippursäure wieder erzeugen kann. So wie das Benzid Wasser aufgenommen hat und zu Benzoësäure geworden ist, kann eben nur durch die Lebenskraft die Verbindung stattfinden. Dem correspondirend bezeichne ich das Benzamid mit dem Ausdruck Benzid-Ammoniak : $C_{14}H_4O_2 + NH_3$. Dieses entsteht nicht, wie die andern Amide, durch Destillation

des benzoësauren Ammoniaks, weil es eben im Benzoëäther keine Benzoësäure, sondern Benzid enthält.

Wohl aber bildet es sich beim Behandeln des Chlorbenzoyls mit Ammoniak. Dieses ist Benzid + Chlorwasserstoff; wird es in Wasser gelöst, so entsteht aus dem Benzid Benzoësäure und die Chlorwasserstoffsäure wird frei.

Es entsteht ferner auf das Einfachste aus der Hippursäure. Wird das Glycocoll durch Bleisuperoxyd und Wasser oxydirt, so giebt es 4 CO_2 und NH_3; dieses letztere verbindet sich mit dem freigewordenen Benzid zu Benzid-Ammoniak oder Benzamid.

Das Hipparaffin: $C_{18} H_9 NO_2$ endlich entsteht aus der Hippursäure durch Wegnahme (und Oxydation) von $C_2 O_3$.

$$\begin{array}{r} C_{18}\ H_9\ NO_5 \\ \hline C_2 \qquad O_3 \\ \hline C_{16}\ H_9\ NO_2 \end{array}$$

Es läfst sich betrachten als:

$C_{14} H_4 O_2 + C_2 H_4 N$; d. h. Benzid + der zweiten Atomengruppe des Glycocolls.

Das Benzid schützt diese Gruppe durch seine Verbindung damit vor weiterer Oxydation.

Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale;

von *H. Kolbe.*

Existiren in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale, welche darin die Rolle von einfachen Elementen spielen und sich gleich diesen mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc. in bestimmten Atomverhältnissen zu Oxyden (Säuren), Sulfureten (Sulfiden) und Chloriden verbinden?

Sind diese zusammengesetzten Radicale aus *unveränderlichen* Atomgruppen gebildet, oder können innerhalb derselben Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor, Brom, Untersalpetersäure etc. ohne Störung des chemischen Gleichgewichts vor sich gehen?

Widerstreitet es den Principien der electrochemischen Theorie, dafs Elemente von so verschiedenen chemischen Eigenschaften, wie Wasserstoff und Chlor, einander vertreten, und dafs Chlor, Sauerstoff und ähnliche Körper von entschieden electronegativem Character Bestandtheile organischer Radicale ausmachen?

Obige, durch die Entdeckung der Chloressigsäure zuerst angeregte Fragen sind auf verschiedene Weise, am schärfsten und ausführlichsten von Berzelius im Verlaufe mehrjähriger mit Dumas geführter Verhandlungen beantwortet. Leider hat der Tod des ersteren diese höchst interessanten Discussionen unterbrochen, ohne dafs eine Einigung oder Annäherung der Ansichten zu Stande gekommen ist, so dafs die Meinungen der Chemiker über jene streitigen Puncte noch heute weit auseinandergehen. — Berzelius und mit ihm die Mehrzahl der deutschen Chemiker haben bekanntlich an der Existenz zusammengesetzter Radicale festgehalten und dieselbe durch die geglückte Isolirung und die chemischen Eigenschaften des Cyans und Kakodyls für thatsächlich erwiesen erachtet. Dabei hat Berzelius gegen die Angriffe der Anhänger der Substitutionstheorie hartnäckig den Grundsatz vertheidigt, dafs die organischen Radicale unveränderliche Atomgruppen seyen, dafs Substitutionen in denselben ohne wesentliche Veränderung ihrer chemischen Constitution überhaupt nicht, am wenigsten aber Substitutionen des positiven Wasserstoffs durch Körper mit so hervorragend negativen Eigenschaften, wie Chlor, Brom, Sauerstoff etc. stattfinden können und dafs die Annahme sauerstoff- oder chlor-

haltiger organischer Radicale mit den Principien der electrochemischen Theorie im Widerspruch stehe.

Auf der anderen Seite hat Dumas, ohne sich darüber, ob er organische Radicale überhaupt annimmt, deutlich auszusprechen, den Grundsatz aufgestellt, dafs Verbindungen, welche eine gleiche Anzahl von Aequivalenten, und diese auf einerlei Weise verbunden enthalten, einerlei Grundeigenschaften besitzen, und dafs die Rolle, welche ein Grundstoff in der organischen Zusammensetzung spielt, nicht auf den ursprünglichen Eigenschaften desselben beruht, sondern vielmehr auf dem Platze, welchen er in der Verbindung einnimmt. Beide Chemiker stimmen darin mit einander überein, dafs die Annahme einer Vertretung des positiven Wasserstoffs durch das negative Chlor innerhalb eines zusammengesetzten Radicals der electrochemischen Theorie widerstreite, weil nach dieser Theorie die Natur einer Verbindung von der chemischen Natur ihrer Bestandtheile nicht unabhängig gedacht werden könne. — Diese Meinungsgleichheit in Bezug auf den letzteren Punkt ist wohl hauptsächlich die Ursache gewesen, dafs man die Frage über die Unveränderlichkeit der organischen Radicale bisher nicht in dem Grade, wie sie es verdient, zum Gegenstande der Untersuchung gemacht hat.

Es steht wohl aufser allem Zweifel, dafs die Radicaltheorie in ihrer bisherigen Gestalt nicht mehr ausreicht, die unzähligen, durch sogenannte Substitution hervorgebrachten Metamorphosen der organischen Verbindungen auf eine angemessene Weise zu erklären, und dafs wir beim längeren Festhalten an der Unveränderlichkeit der zusammengesetzten Radicale den eben durch die Radicaltheorie gewonnenen sichern Boden immer mehr verlieren. Die Thatsachen drängen uns vielmehr im gegenwärtigen Augenblicke fast gewaltsam zu der Ansicht hin, dafs die organischen Radicale veränderliche Atomgruppen sind, in denen Chlor, Brom, Untersalpetersäure etc. an die Stelle von Wasserstoff-

äquivalenten treten können, wobei die molekulare Gruppirung ihrer Atome unverändert bleibt, und dafs dadurch secundäre Radicale entstehen, welche zum Theil noch mit ähnlichen Eigenschaften, wie die primären, begabt sind. Anstatt sogleich auf die Frage einzugehen, ob und in wie weit diese Betrachtungsweise mit der electrochemischen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen ist, will ich die ausgesprochene Hypothese im Nachfolgenden zunächst auf eine Reihe organischer Verbindungen und namentlich auf solche anzuwenden versuchen, deren Verhalten und Metamorphosen durch die bisherige Radicaltheorie am schwierigsten zu erklären waren.

Die Schwierigkeit, das bekannte Verhalten der Essigsäure gegen Chlor, und ihre Rückbildung aus Chloressigsäure mit der Annahme eines unveränderlichen Acetylradicals von der Formel: $C_4 H_3$ in Uebereinstimmung zu bringen, veranlafsten bekanntlich zuerst Berzelius zur Aufstellung der Hypothese, dafs die Essigsäure und Chloressigsäure gepaarte Oxalsäuren seyn möchten, deren eine Methyl, die andere Kohlensesquichlorid als Paarling enthalte und dafs die Umwandlung der Essigsäure in Chloressigsäure lediglich auf einer Metamorphose des Paarlings beruhe, bei welcher die Oxalsäure selbst ungeändert bleibe.

Wie man auch über den Werth dieser Hypothese urtheilen mag, so läfst sich nicht in Abrede stellen, dafs die Präexistenz des Methyls in der Essigsäure durch mehrere meist erst später entdeckte Thatsachen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewonnen hat. Abgesehen von der zwischen der Essigsäure und Chloressigsäure einerseits, und der Methylunterschwefelsäure und Kohlensesquichlorid-Unterschwefelsäure andererseits, bestehenden Analogie, auf welche ich schon in einer früheren Abhandlung *) hingewiesen habe, ist namentlich die Umwand-

*) Diese Annalen Bd. LIV, S. 184 ff.

lung des essigsauren Ammoniaks in Methylcyanür und die Rückbildung der Essigsäure aus diesem, so wie die Zerlegung der Essigsäure im Kreise des galvanischen Stromes in Methyl und Kohlensäure auf ungezwungene Weise kaum anders zu interpretiren, als durch die Annahme, dafs Methyl als solches schon einen Bestandtheil der Essigsäure ausmacht.

Man hat bis jetzt nicht versucht, jene Hypothese auf die übrigen Acetylverbindungen auszudehnen, welche, wenn die Essigsäure Methyloxalsäure wäre, offenbar eine dieser Betrachtungsweise entsprechende Zusammensetzung haben müfsten. Das Ergebnifs eines solchen Versuchs würde seyn, dafs wir im Aldehyd, der acetyligen Säure, dem Acetylchlorid etc. die zum Theil hypothetischen Körper: $C_2 O$, $C_2 O_2$ und $C_2 Cl_6$, mit Methyl gepaart, anzunehmen hätten; man würde ferner zu der Annahme gezwungen seyn, dafs im Acetylchlorid (dem sog. zweifach gechlorten Aethylchlorür), welches sich nach Regnault durch anhaltendes Kochen mit weingeistiger Kalilauge in Essigsäure und Chlorkalium verwandeln läfst, das darin mit Methyl gepaart gedachte Kohlensesquichlorid von dem im ungepaarten Zustande bekannten sehr abweichende Eigenschaften besitze, da letzteres durch eine gleiche Behandlung in die entsprechende Sauerstoffverbindung, Oxalsäure, nicht übergeführt werden kann; es würde sich endlich bei weiterer Ausdehnung der Hypothese auf die übrigen der Essigsäure nahe stehenden Verbindungen, z. B. auf die anderen Glieder der Reihe $(C_2 H_2)_n O_4$, sowie auf die Benzoësäure und deren Homologe etc. ergeben, dafs wir sie, anstatt wie bisher als die Oxyde zusammengesetzter Radicale, sämmtlich als gepaarte Oxalsäuren betrachten müfsten, und zuletzt würden von allen Radicalen, die wir theils hypothetisch annehmen, theils auch wirklich isolirt haben, wenige oder gar keine übrig bleiben. Selbst die Kakodylsäure müfste, wenn es, wie kaum zu bezweifeln, gelingt, einen Theil ihres Wasserstoffs durch Chlor auszutauschen, nicht mehr als eine Sauerstoffver-

bindung des Kakodyls, sondern etwa als (mit 2 Aeq. Methyl) gepaarte arsenige Säure betrachtet werden.

Wenn wir indessen an der Unveränderlichkeit der organischen Radicale weniger streng festhalten, so bietet sich noch eine andere, der vorigen sehr verwandte Hypothese über die chemische Constitution der Essigsäure, wie der Acetylverbindungen überhaupt, dar, welche die Vorzüge jener theilt, ohne zugleich mit ihren Mängeln behaftet zu seyn, nämlich die Hypothese: *dafs in den Acetylverbindungen ein Acetylradical wirklich existirt, dafs dieses jedoch nicht, wie bisher, als ein aus 4 Aeq. Kohlenstoff und 3 Aeq. Wasserstoff bestehender Atomcomplex gedacht werden darf, dessen vier Kohlenstoffäquivalente gleiche Functionen besitzen, dafs es vielmehr aus 2 Aeq. Kohlenstoff und Methyl als dessen Paarling zusammengesetzt ist:*

$$\text{Acetyl} = (C_2 H_3)\overset{\frown}{C}_2,$$

worin C_2 ausschliefslich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors etc. darbietet.

Dieser Betrachtungsweise gemäfs würde die Zusammensetzung der bis jetzt bekannten Acetylverbindungen durch folgende rationelle Formeln auszudrücken seyn:

Unteracetyl. Säure .	$HO.(C_2H_3)\overset{\frown}{C}_2, O$	(Aldehyd)
Acetylige Säure . .	$HO.(C_2H_3)\overset{\frown}{C}_2, O_2$	
Acetylsäure	$HO.(C_2H_3)\overset{\frown}{C}_2, O_3$	(Essigsäure)
Acetylchlorid	$(C_2H_3)\overset{\frown}{C}_2, Cl_3$	(éther hydrochlorique-bichloruré)
Acetyl-Bioxyd-Amid . .	$(C_2H_3)\overset{\frown}{C}_2, \begin{cases} O_2 \\ NH_2 \end{cases}$	(Acetamid)
Acetyl-Oxy-Bichlorid . .	$(C_2H_3)\overset{\frown}{C}_2, \begin{cases} O \\ Cl_2 \end{cases}$	(éther bichloruré)
Acetyl-Oxy-Bisulfid . . .	$(C_2H_3)\overset{\frown}{C}_2, \begin{cases} O \\ S_2 \end{cases}$	(éther sulfuré)
Acetyl-Oxy-Sulfochlorid .	$(C_2H_3)\overset{\frown}{C}_2, \begin{cases} O \\ S \\ Cl \end{cases}$	(éther chlorosulfuré).

Die Annahme jenes gepaarten Acetylradicals im Aldehyd und der Essigsäure verlangt offenbar für den Essigsäurebildungsprocefs eine von der bisherigen etwas abweichende Interpretation. Vermuthlich bewirkt der Angriff des Sauerstoffs auf den Alkohol zuerst eine Spaltung des Aethyls in Methyl und den Kohlenwasserstoff $C_2 H_2$, dessen Elimination aus den organischen Zusammensetzungen zu den gewöhnlichsten Erscheinungen gehört. Im Abscheidungsmomente erleidet derselbe dann sogleich eine weitere Zersetzung; indem sich der Wasserstoff oxydirt, treten die beiden Kohlenstoffäquivalente mit dem Methyl augenblicklich wieder zusammen, um das gepaarte Acetylradical $(C_2 H_3)\widehat{}C_2$ zu bilden, mit welchem dann der Sauerstoff des Aethyloxyds vereinigt bleibt:

$$\underbrace{(C_4 H_5) O . HO}_{\text{Aethyloxydhydrat}} + 2\,O = \underbrace{HO . (C_2 H_3)\widehat{}C_2, O}_{\text{Aldehyd}} + 2\,HO$$

Der Uebergang des Aldehyds in Essigsäure durch unmittelbare Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff:

$$\underbrace{HO . (C_2 H_3)\widehat{}C_2, O}_{\text{Aldehyd}} + 2\,O = \underbrace{HO . (C_2 H_3)\widehat{}C_2, O_3}_{\text{Essigsäure}}$$

würde nach wie vor als ein reiner Oxydationsprocefs anzusehen seyn.

Auf nicht minder befriedigende Weise lassen sich, wie mir scheint, auch alle sonstige Beziehungen der Essigsäure zu andern Verbindungen erklären, wenn man sie nach obiger rationeller Formel zusammengesetzt betrachtet. Ihre Bildung aus Cyanmethyl beim Kochen mit Kalilauge:

$$\underbrace{(C_2 H_3) . C_2 N}_{\text{Cyanmethyl}} + KO + 3\,HO = \underbrace{KO . (C_2 H_3)\widehat{}C_2, O_3}_{\text{essigs. Kali}} + NH_3$$

die Zerlegung des essigsauren Ammoniaks durch Destillation mit Phosphorsäure in Cyanmethyl und Wasser:

$$\underbrace{NH_4 O . (C_2 H_3)\widehat{}C_2, O_3}_{\text{essigs. Ammoniak}} + n\,PO_5 = \underbrace{(C_2 H_3) . C_2 N}_{\text{Cyanmethyl}} + 4\,HO . n\,PO_5$$

die Zersetzung der wässerigen Lösung von essigsaurem Kali am Sauerstoffpol im Kreise des galvanischen Stromes in Methyl und Kohlensäure :

$$\underbrace{KO.(C_2H_3)\widehat{}C_2,O_3}_{\text{essigs. Kali}} + O = \underbrace{C_2H_3}_{\text{Methyl}} + KO.CO_2 + CO_2$$

die Verwandlung der Essigsäure beim Erhitzen ihres Kalksalzes mit Kalkhydrat in Kohlensäure und Grubengas (Methylwasserstoff) :

$$\underbrace{CaO.(C_2H_3)\widehat{}C_2,O_3}_{\text{essigs. Kalk}} + CaO.HO = \underbrace{(C_2H_3)H}_{\text{Grubengas}} + 2(CaO.CO_2)$$

und endlich die Bildung des Kakodyloxyds durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure :

$$\underbrace{2(KO.(C_2H_3)\widehat{}C_2,O_3)}_{\text{essigs. Kali}} + AsO_3 = \underbrace{(C_2H_3)_2\widehat{}As,O}_{\text{Kakodyloxyd}} + 2(KO.CO_2) + 2CO_2$$

finden in den vorstehenden Gleichungen den einfachsten und ungezwungensten Ausdruck. — Die Bildung des Acetons aus der Essigsäure zu erklären, halte ich gegenwärtig für unmöglich, da wir über die rationelle Zusammensetzung desselben noch ganz im Dunkeln sind und selbst nicht einmal seine empirische Zusammensetzung mit Sicherheit kennen.

Die von den Anhängern der Substitutionstheorie anfangs mit so viel Wärme vertheidigte Ansicht, dafs das sogenannte zweifach gechlorte Aethyloxyd noch die Constitution des Aethyloxyds besitze, bedarf gegenwärtig kaum mehr der Widerlegung. Lassen schon die nahen Beziehungen, worin jene Verbindung zur Essigsäure steht, in welche sie durch längere Berührung mit Wasser übergeht, nicht mehr bezweifeln, dafs sie der Acetylreihe angehört, so ist es auch an und für sich mehr als wahrscheinlich, dafs das Aethyloxyd durch Chlor eine ähnliche Metamorphose erleide, wie der Sauerstoff bewirkt. Die Einwirkung des Chlors auf Aethyloxyd scheint ebenfalls zunächst eine Spaltung der Aethylgruppe in Methyl und C_2H_2 und durch

sofortige Zerlegung des letzteren Kohlenwasserstoffs unter Erzeugung von Salzsäure die Bildung von $(C_2H_3)^{\frown}C_2$ zur Folge zu haben; indem dann dieses Radical mit dem Sauerstoff des Aethyloxyds vereinigt bleibt und aufserdem noch 2 Aeq. freies Chlor aufnimmt, entsteht die Verbindung $(C_2H_3)^{\frown}C_2, \left\}\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$, d. i. Acetyl-Oxy-Bichlorid, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_4H_5)O}_{\text{Aethyloxyd}} + 4\,Cl = \underbrace{(C_2H_3)^{\frown}C_2, \left\}\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.}_{\text{Acetyl-Oxy-Bichlorid}} + 2\,H\,Cl$$

Die Zersetzung dieser Acetylverbindung durch Wasser oder Alkalien in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$\underbrace{(C_2H_3)^{\frown}C_2, \left\}\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.}_{\text{Acetyl-Oxy-Bichlorid}} + 3\,HO = \underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)^{\frown}C_2, O_3}_{\text{Essigsäure}} + 2\,H\,Cl$$

und ihre Umwandlung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Acetyl-Oxy-Bisulfid (éther bisulfuré) und Acetyl-Oxy-Sulfochlorid (éther chlorosulfuré):

$$\underbrace{(C_2H_3)^{\frown}C_2, \left\}\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.}_{\text{Acetyl-Oxy-Bichlorid}} + 2\,HS = \underbrace{(C_2H_3)^{\frown}C_2, \left\}\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right.}_{\text{Acetyl-Oxy-Bisulfid}} + 2\,H\,Cl$$

und

$$\underbrace{(C_2H_3)^{\frown}C_2, \left\}\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.}_{\text{Acetyl-Oxy-Bichlorid}} + HS = \underbrace{(C_2H_3)^{\frown}C_2, \left\{\begin{matrix}O\\S\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Acetyl-Oxy-Sulfochlorid}} + H\,Cl$$

sind mit jener Betrachtungsweise leicht in Uebereinstimmung zu bringen.

Diesen Acetylverbindungen reiht sich noch das Acetyl-Bioxyd-Amid (Acetamid): $(C_2H_3)^{\frown}C_2, \left\}\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ an, über dessen Entstehung aus essigsaurem Aethyloxyd und Ammoniak folgende Gleichung Rechenschaft giebt:

$$\underbrace{(C_4H_5)O.(C_2H_3)^{\frown}C_2,O_3}_{\text{essigs. Aethyloxyd}}+NH_3=\underbrace{(C_2H_3)^{\frown}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Acetamid}}+\underbrace{(C_4H_5)O.HO}_{\text{Alkohol}}$$

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dafs das dem zweifach gechlorten Aethyloxyd entsprechende Zersetzungsproduct des Aethylchlorürs, der sogenannte zweifach gechlorte Chloräther, eine dem ersteren ähnliche Constitution besitzt, dafs es also das wahre Acetylchlorid *): $(C_2H_3)^{\frown}C_2$, Cl_3 ist, obschon

*) *Acetylchlorid* ist ursprünglich der gasförmige Körper (C_4H_3Cl) genannt, welcher sich durch Behandlung des Oels des ölbildenden Gases mit weingeistiger Kalilösung entwickelt. Dem durch Einwirkung von Antimonsuperchlorid auf dieses Gas gebildeten, mit dem zweifach gechlorten Chloräthyl isomeren Product hat Berzelius den Namen *Acetylsuperchlorid* gegeben, das zweifach gechlorte Aethylchlorid selbst aber *Paraacetylsuperchlorid* genannt. Hiernach könnte es scheinen, als wäre das aus dem Oel des ölbildenden Gases hergeleitete Acetylsuperchlorid Berzelius's das wahre der Essigsäure correspondirende Chlorid des Acetyls, das aus dem Chloräthyl erhaltene sogenannte Paraacetylsuperchlorid aber nur eine isomere, der Acetylreihe nicht eigentlich angehörende Verbindung. Wenn man jedoch erwägt, dafs grade letzteres einen Austausch des Chlors gegen Sauerstoff gestattet und dabei in Essigsäure übergeht, ersteres dagegen sich direct weder in Essigsäure, noch in ein anderes Glied der Acetylreihe verwandeln läfst, so kann man wohl nicht im Zweifel darüber seyn, dafs das zweifach gechlorte Aethyloxyd (Paraacetylsuperchlorid) die wirkliche Acetylverbindung, Acetylchlorid $(C_2H_3)^{\frown}C_2$, Cl_3 ist.

Ebensowenig, wie das sogenannte Acetylsuperchlorid, scheint mir das aus dem ölbildenden Gase durch weingeistige Kalilauge gebildete Gas, das sogenannte Acetylchloridgas, der Acetylreihe anzugehören. Die Isomerie des darin supponirten Radicals mit dem Acetyl erklärt sich aber leicht, wenn wir jenes, wie bislang, als einen dem Allyl (C_6H_5) homologen Körper $= C_4H_3$ betrachten, wofür ich, um Verwechselungen zu vermeiden, den an seine Abstammung erinnernden Namen „*Vinyl*“ vorschlage. (Vergl. Handwörterbuch der Chemie Bd. IV, S. 548 ff.) Das ölbildende Gas kann als die Wasserstoffverbindung dieses Radicals, als Vinylwasserstoff, angesehen werden, aus ½ Vol. Vinyldampf und ½ Vol. Wasserstoffgas bestehend, was ganz mit dem beobachteten specifischen Gewichte desselben übereinstimmt, wenn wir uns im Vinyl 2 Vol. Kohlendampf mit 3 Vol. Wasserstoff zu 1 Vol. condensirt denken, nämlich:

es weit schwieriger als jenes sein Chlor gegen Sauerstoff auszuwechselt, und zur völligen Umwandlung in Essigsäure lange anhaltendes Kochen mit weingeistiger Kalilösung erfordert.

---

2 Vol.	Kohlendampf	1,658
3 „	Wasserstoff	0,207
1 Vol.	Vinylgas	1,865
½ Vol.	Vinylgas	0,933
½ „	Wasserstoff	0,034
1 Vol.	Vinylwasserst.	0,967.

Wenn wir mit Liebig das Oel des ölbildenden Gases als eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit dem Chlorür des Vinylradicals betrachten und dabei die Möglichkeit der Substitution des Wasserstoffs im Vinyl selbst durch Chlor zugeben, so läfst sich die Zusammensetzung der aus dem ölbildenden Gase abgeleiteten Verbindungen am besten durch folgende rationelle Formeln ausdrücken :

Vinyl = $C_4 H_3$.

Vinylwasserstoff . . . . . $(C_4 H_3) H$ ölbildendes Gas

Vinylchlorür-Chlorwasserstoff . . $(C_4 H_3) Cl . H Cl$ Elaylchlorür (Berzelius)

Vinylchlorür . . . . . $(C_4 H_3) Cl$ Acetylchlorid (Berz.)

Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff $(C_4 \begin{cases} H_2 \\ Cl \end{cases}) Cl . H Cl$ Acetylsuperchlorid (Berzelius)

Chlorvinylchlorür . . . . . $(C_4 \begin{cases} H_2 \\ Cl \end{cases}) Cl$ Formylchlorid (Berz.)

Bichlorvinylchlorür-Chlorwasserst. $(C_4 \begin{cases} H \\ Cl_2 \end{cases}) Cl . H Cl$ Formylsuperchlorür (Berzelius)

Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserst. $(C_4 Cl_3) Cl . H Cl$

Vinyloxyd-Chlorwasserstoff . . . $(C_4 H_3) O . H Cl$ Elaylchlorür-Elayloxyd (Berz.)

Vinylbromür-Bromwasserstoff . . $(C_4 H_3) Br . H Br$ Elaylbromür (Berz.)

Vinyljodür-Jodwasserstoff . . . $(C_4 H_3) I . H I$ Elayljodür (Berzelius)

Vinyljodür . . . . . $(C_4 H_3) I$ Acetyljodid (Berzelius).

Die Umwandlung der unter dem Namen Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff aufgeführten, von Pierre (Annales de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XXI, p. 439) entdeckten Verbindung durch Kochen

Neben dem zweifach gechlorten Aethyloxyd bildet sich bei der Einwirkung des Chlors auf Aether nach Malaguti noch ein zweiter Körper, der sogenannte Halbchloräther, dessen Abscheidung und Reindarstellung Malaguti zwar nicht gelungen ist, über dessen Existenz jedoch seine Versuche keinen Zweifel lassen. Dieser Halbchloräther kommt mit dem von Regnault entdeckten Aldehydchlorid, welches derselbe durch Einwirkung von Chlor auf Aldehydchlorid erhalten hat, darin überein, dafs man sich beide, ihrer empirischen Zusammensetzung nach, als Aethylverbindungen, jenes als Aethyloxyd, dieses als das Chlorid vorstellen *kann*, worin je 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor substituirt ist :

$(C_4 \begin{cases} H_4 \\ Cl \end{cases})$ O Halbchloräther

$(C_4 \begin{cases} H_4 \\ Cl \end{cases})$ Cl Aldehydchlorid.

So lange diese Ansicht jedoch nicht von Thatsachen unterstützt wird, halte ich es für viel wahrscheinlicher, dafs jene Verbindungen eine dem Vinyloxyd- und Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (s. die Note, S. 221) entsprechende Zusammensetzung haben, nämlich Verbindungen von Chlorwasserstoff mit

---

mit weingeistiger Kalilauge in das sogenannte Kohlenchlorür $(C_2 Cl_2$ oder $(C_4 Cl_4)$ ist wahrscheinlich von einer Umlagerung der Elemente $(C_4 Cl_3) Cl$ zu $(C_2 Cl_3)^{\frown} C_2, Cl$ (Trichloracetylchlorür) begleitet, welche letztere Formel, wie ich weiter unten zu zeigen versuchen werde, die rationelle Zusammensetzung des Kohlenchlorürs ausdrückt.

Die Schwefelverbindungen des Vinyls bedürfen einer sorgfältigeren Untersuchung, als ihnen bisher zu Theil geworden ist. Die von Löwig und Weidmann beschriebenen Schwefelelayle sind ohne Zweifel unreine, mit Schwefel gemengte Substanzen gewesen. Es dürfte von Interesse seyn, das Verhalten des Vinylchlorürs gegen Schwefelcyankalium zu prüfen, indem hierbei möglicher Weise ein dem Senföl : $(C_6 H_3) . Cy S_2$ correspondirendes Schwefelcyanvinyl : $(C_4 H_3) . Cy S_2$ entsteht.

Acetyloxyd (im Halbchloräther) und Acetylchlorür (im Aldehydchlorid) sind :

$$(C_2 H_3)^\frown C_2, O . H Cl \quad \text{Halbchloräther}$$
$$(C_2 H_3)^\frown C_2, Cl . H Cl \quad \text{Aldhydchlorid.}$$

Die Entstehung des Halbchloräthers aus dem Aethyloxyd :

$$\underbrace{(C_4 H_5) O}_{\text{Aethyloxyd}} + 2 Cl = \underbrace{(C_2 H_3) C_2, O . H Cl}_{\text{Halbchloräther}} + H Cl$$

seine Umwandlung in Acetyl-Oxy-Bichlorid (zweifach gechlortes Aethyloxyd) durch Behandlung mit Chlor :

$$\underbrace{(C_2 H_3)^\frown C_2, O . H Cl}_{\text{Halbchloräther}} + 2 Cl = \underbrace{(C_2 H_3)^\frown C_2, \left\{\begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix}\right.}_{\text{Acetyl-Oxy-Bichlorid}} + H Cl$$

und seine Zerlegung durch Wasser in Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure :

$$\underbrace{(C_2 H_3)^\frown C_2, O . H Cl}_{\text{Halbchloräther}} + HO = \underbrace{HO . (C_2 H_3)^\frown C_2, O}_{\text{Aldehyd}} + H Cl$$

lassen sich durch jene Annahme auf vollkommen befriedigende Weise und ungezwungen erklären.

Es darf wohl als sich von selbst verstehend angesehen werden, dafs diejenige Hypothese, welche wir über die chemische Constitution der Essigsäure oder irgend eines Gliedes aus der Reihe der fetten Säuren aufstellen, zugleich auch auf die übrigen Glieder dieser Reihe Anwendung finden mufs. Wenn wir daher die Essigsäure als das Oxyd des gepaarten Radicals $(C_2 H_3)^\frown C_2$ betrachten, so folgt daraus von selbst, dafs wir diesem Acetyl ähnliche gepaarte Radicale in der Propionsäure, Valeriansäure, Margarinsäure, Ameisensäure etc. annehmen müssen. Beim aufmerksamen Durchgehen aller dieser Verbindungen ist mir in der That kein Factum aufgestofsen, welches mit jener Hypothese im Widerspruch stände, und ich glaube mich nicht zu täuschen, indem ich die Ueberzeugung ausspreche, dafs das Verhalten der fetten Säuren von der Ameisensäure an bis zu Melissinsäure hinauf und ihre mannigfachen sonstigen

Beziehungen zu andern Verbindungen sich dadurch besser, als durch jede der bisherigen Betrachtungsweisen interpretiren lassen. Die Zerlegung der Valeriansäure im Kreise des galvanischen Stromes in Valyl ($C_8 H_9$) und Kohlensäure, und ihre Bildung aus Cyanvalyl ($C_8 H_9$) . $C_2 N$ (Valeronitril) sind besonders geeignet, diese Meinung zu unterstützen.

Die Beziehungen der Stearinsäure zu der Margarinsäure und ihre zweibasische Natur sind, ohne die von Gerhardt aufgestellte Behauptung adoptiren zu müssen, dafs beide gleiche Zusammensetzung und Sättigungscapacität besitzen und nur zwei isomerische Modificationen darstellen, leicht zu erklären, wenn man die Stearinsäure als eine Doppelsäure betrachtet, aus zwei verschiedenen Oxydationsstufen des Margaryls : $(C_{32} H_{33})^{\frown}C_2$ zusammengesetzt, nämlich $=$ HO . $(C_{32} H_{33})^{\frown}C_2$, O_2 + HO . $(C_{32} H_{33})^{\frown}C_2$, O_3 oder :

$$2\ HO\ .\ \left\{\begin{matrix}(C_{32} H_{33})^{\frown}C_2, O_2\\ (C_{32} H_{33})^{\frown}C_2, O_3\end{matrix}\right. = \text{Stearinsäure.}$$

Ich werde weiter unten die Ansicht zu begründen suchen, dafs auch die Benzoëschwefelsäure und Essigschwefelsäure Doppelsäuren sind und diesem Umstande ihre Bibasicität verdanken.

Der ausgesprochenen Hypothese gemäfs drücken wir die Zusammensetzung der fetten Säuren durch folgende rationelle Formeln aus :

HO . $H^{\frown}C_2$, O_3	Ameisensäure
HO . $(C_2 H_3)^{\frown}C_2$, O_3	Essigsäure
HO . $(C_4 H_5)^{\frown}C_2$, O_3	Propionsäure (Metacetonsäure)
HO . $(C_6 H_7)^{\frown}C_2$, O_3	Buttersäure
HO . $(C_8 H_9)^{\frown}C_2$, O_3	Valeriansäure
HO . $(C_{10} H_{11})^{\frown}C_2$, O_3	Capronsäure
HO . $(C_{12} H_{13})^{\frown}C_2$, O_3	Oenanthylsäure
HO . $(C_{14} H_{15})^{\frown}C_2$, O_3	Caprylsäure
HO . $(C_{16} H_{17})^{\frown}C_2$, O_3	Pelargonsäure
HO . $(C_{18} H_{19})^{\frown}C_2$, O_3	Caprinsäure

HO . $(C_{30}\,H_{31})\ddot{C}_2$, O_3 Ricinostearinsäure (Margaritinsäure)
HO . $(C_{32}\,H_{33})\ddot{C}_2$, O_3 Laurostearinsäure (Pichurimtalgs.)
HO . $(C_{24}\,H_{25})\ddot{C}_2$, O_3 Cocinsäure
HO . $(C_{26}\,H_{27})\ddot{C}_2$, O_3 Myristinsäure
HO . $(C_{28}\,H_{29})\ddot{C}_2$, O_3 Bensäure
HO . $(C_{30}\,H_{31})\ddot{C}_2$, O_3 Aethalsäure
HO . $(C_{32}\,H_{33})\ddot{C}_2$, O_3 Margarinsäure
2 HO . $\left\{\begin{matrix}(C_{32}\,H_{33})\ddot{C}_2, O_2\\(C_{32}\,H_{33})\ddot{C}_2, O_3\end{matrix}\right.$ Stearinsäure
HO . $(C_{34}\,H_{35})\ddot{C}_2$, O_3 Bassinsäure
HO . $(C_{42}\,H_{43})\ddot{C}_2$, O_3 Behensäure
HO . $(C_{52}\,H_{53})\ddot{C}_2$, O_3 Cerotinsäure
HO . $(C_{58}\,H_{59})\ddot{C}_2$, O_3 Melissinsäure.

Ein Blick auf obige Zusammenstellung zeigt, dafs die Radicale der fetten Säuren als Paarlinge die Radicale der Alkohole enthalten, von denen bis jetzt freilich erst eine geringe Zahl, nämlich nur die des Methyls, Aethyls, Amyls, Cetyls und Cerotyls bekannt sind. Die wichtige Entdeckung Dumas's, dafs die Ammoniaksalze der Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure u. a. nach Analogie des ameisensauren Ammoniaks sich durch Destillation mit Phosphorsäure in die Cyanverbindungen der Paarlinge dieser Säuren, nämlich beziehungsweise in Cyanmethyl, Cyanäthyl und Cyanvalyl verwandeln, gewährt uns die Aussicht, auf diesem Wege die ganze Reihe noch unbekannter Alkohole zu erhalten, vorausgesetzt, dafs es gelingt, die Cyanäther in andere Verbindungen der Aetherradicale überzuführen. Die in dieser Absicht angestellten Versuche sind bis jetzt leider erfolglos geblieben.

Unter den Radicalen der fetten Säuren steht das Formyl : $H\ddot{C}_2$ gewisser Maafsen isolirt da, indem es das einzige ist, dessen Paarling keinen Kohlenstoff enthält. Da demungeachtet seine Verbindungen mit denen des Acetyls die gröfste Aehnlichkeit besitzen, so scheint dies anzudeuten, dafs die

Natur der Paarlinge gepaarter Radicale auf die chemische Natur der Verbindungen verhältnifsmäfsig nur geringen Einfluſs übt.

Wir können die Zusammensetzung der bis jetzt mit einiger Sicherheit bekannten Formylverbindungen durch nachstehende rationelle Formeln ausdrücken :

Formyl $= H\overset{\frown}{C}_2$.

Formylsäure . HO .	$H\overset{\frown}{C}_2$, O_3	Ameisensäure
Formylchlorid . .	$H\overset{\frown}{C}_2$, Cl_3	Chloroform
Formylbromid . .	$H\overset{\frown}{C}_2$, Br_3	Bromoform
Formyljodid . . .	$H\overset{\frown}{C}_2$, I_3	Jodoform
Formylsulfid . . .	$H\overset{\frown}{C}_2$, S_3	Sulfoform
Formyl-Bichlorojodid	$H\overset{\frown}{C}_2$, $\begin{cases} Cl_2 \\ I \end{cases}$	Chlorojodoform
Formyl-Bibromojodid	$H\overset{\frown}{C}_2$, $\begin{cases} Br_2 \\ I \end{cases}$	Bromjodoform
Formyl-Bijodocyanid	$H\overset{\frown}{C}_2$, $\begin{cases} I_2 \\ Cy \end{cases}$	
Formyl-Oxy-Bichlorid	$H\overset{\frown}{C}_2$, $\begin{cases} O \\ Cl_2 \end{cases}$	Formyl-Aci-Bichlorid (Berz.); (éther methylique bichloruré).

Die Analogie des Methyloxydhydrats mit dem Aethyloxydhydrat berechtigt zu der Vermuthung, dafs jenes bei seiner Oxydation und Umwandlung in Ameisensäure eine ähnliche Zersetzung erleide, wie letzteres während des Essigsäurebildungsprocesses, dafs nämlich der Ameisensäurebildung aus Holzgeist die Elimination des Kohlenwasserstoffs $C_2 H_2$ aus der Zusammensetzung des Methyls voraufgehe :

$$\underbrace{(C_2 H_3)\, O\,.\,HO}_{\text{Methyloxydhydrat}} + 4\,O = \underbrace{HO\,.\,H\overset{\frown}{C}_2,\, O_3}_{\text{Formylsäure}} + 2\,HO$$

In gleicher Weise liegt der rationellen Formel: $H\overset{\frown}{C}_2, \begin{cases} O \\ Cl_2 \end{cases}$ für das zweifach gechlorte Methyloxyd die Ansicht zu Grunde, dafs das Methyloxyd, wenn 2 Aeq. Chlor für 2 Aeq. Wasserstoff eintreten, eine der Umwandlung des Aethyloxyds im Acetyl-Oxy-Bichlorid entsprechende Metamorphose erleide, nämlich :

$$\underbrace{(C_2\,H_3)\,O}_{\text{Methyloxyd}} + 4\,Cl = \underbrace{H\text{-}C_2, \begin{cases} O \\ Cl_2 \end{cases}}_{\text{Formyl-Oxy-Bichlorid}} + 2\,H\,Cl$$

Leider ist das chemische Verhalten des zweifach gechlorten Methyloxyds zu wenig studirt, um demselben ein Argument für oder gegen jene Betrachtungsweise zu entlehnen; seine Analogie mit zweifach gechlortem Aethyloxyd (dem Acetyl-Oxy-Bichlorid) läfst nur vermuthen, dafs weingeistige Kalilauge es in Ameisensäure und Salzsäure verwandelt:

$$\underbrace{H\text{-}C_2, \begin{cases} O \\ Cl_2 \end{cases}}_{\text{Formyl-Oxy-Bichlorid}} + 3\,KO = \underbrace{KO\,.\,H\text{-}C_2,\,O_3}_{\text{formyls. Kali}} + 2\,K\,Cl$$

Schon **Malaguti** hat in seiner ausgezeichneten Arbeit *) über die gechlorten Aether der älteren Substitutionstheorie gegenüber die Ansicht vertheidigt, dafs der sogenannte Perchloräther, das fünffach gechlorte Aethyloxyd, nicht mehr die Constitution des Aethyloxyds besitze. Auch kann der Perchloräther, wenn die Ansicht begründet ist, dafs das Aethyloxyd unter dem zersetzenden Einflusse des Chlors, grade wie durch den Sauerstoff, in eine Acetylverbindung übergeführt wird, gar nicht als directes Zersetzungs- und noch weniger als Substitutionsproduct des Aethyloxyds gelten, sondern mufs vielmehr als ein Abkömmling des Acetyl-Oxy-Bichlorids angesehen werden. In der That läfst sein chemisches Verhalten und das seiner Zersetzungsproducte, der Chloressigsäure, des sogenannten Chloraldehyds etc. auf die allernächsten Beziehungen desselben zu den Acetylverbindungen schliefsen. Schon die Thatsache, dafs wir den Perchloräther, die Chloressigsäure, das Chloraldehyd, Chloroxethose etc. fast direct in Essigsäure zurückführen und diese wiederum in Chloressigsäure verwandeln können, macht es

*) Annales de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XVI, p. 1 seq.

mehr als wahrscheinlich, dafs alle diese Körper eine ähnliche chemische Constitution besitzen.

Grade an jenen Verbindungen hat es sich auf das Deutlichste gezeigt, in welches Labyrinth von Hypothesen und zu wie unwahrscheinlichen Annahmen wir gedrängt werden, einerseits wenn wir die Radicaltheorie verlassen, andererseits wenn wir länger an der Unveränderlichkeit der organischen Radicale festhalten. Es ist gewifs eben so schwer, sich mit den Hypothesen von Laurent und Dumas zu befreunden, als denjenigen Ansichten beizupflichten, welche Berzelius (Lehrbuch, fünfte Aufl., Bd. V, S. 788—825) über die Constitution des Perchloräthers und seiner Abkömmlinge, sowie über die Substitutionsproducte der Aetherarten überhaupt ausgesprochen hat.

Ich will versuchen, jene Substitutionserscheinungen von dem zuvor bezeichneten Standpunkte aus zu interpretiren und den nächsten Betrachtungen die Hypothese zu Grunde legen, dafs im Acetylradical Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor vor sich gehen, ohne eine Auflösung dieses Atomcomplexes zur Folge zu haben, dafs dadurch vielmehr drei neue secundäre Radicale entstehen, welche an der Stelle von ein, zwei oder drei Aeq. Wasserstoff eben so viele Chloräquivalente enthalten, und mit ähnlichen Eigenschaften, wie das Acetyl selbst begabt sind. Um ihre Beziehungen zu letzterem anzudeuten, will ich sie mit den Namen: *Chloracetyl*, *Bichloracetyl*, *Trichloracetyl* bezeichnen und ihre rationelle Zusammensetzung durch folgende Formeln ausdrücken:

Acetyl . . . $(C_2\ H_3)\urcorner C_2$

Chloracetyl . . $(C_2\ \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix})\urcorner C_2$

Bichloracetyl . $(C^2\ \begin{Bmatrix} H \\ Cl_2 \end{Bmatrix})\urcorner C_2$

Trichloracetyl . $(C_2\ Cl_3)\urcorner C_2$.

Von den Verbindungen dieser drei secundären Acetylradicale sind die des Trichloracetyls bei Weitem am Genauesten studirt, und mögen daher zuerst in Betrachtung gezogen werden :

Trichloracetyloxydhydrat	$HO . (C_2 Cl_3)''C_2, O$	Chloral
Trichloracetylsäure . .	$HO . (C_2 Cl_3)''C_2, O_3$	Chloressigs.
Trichloracetyloxyd . . .	$(C_2 Cl_3)''C_2 O$	Chloroxethose
Trichloracetylchlorür . . .	$(C_2 Cl_3)''C_2, Cl$	Chlorethose, Kohlenchlorid
Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid	$(C_2 Cl_3)''C_2, \begin{cases} O \\ Cl_2 \end{cases}$	Chloroxethose-chlorid
Trichloracetyl-Oxy-Bibromid	$(C_2 Cl_3)''C_2, \begin{cases} O \\ Br_2 \end{cases}$	Chloroxethose-bromid
Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid	$(C_2 Cl_3)''C_2, \begin{cases} O_2 \\ Cl \end{cases}$	Chloraldehyd
Trichloracetyl-Bioxyd-Amid	$(C_2 Cl_3)''C_2, \begin{cases} O_2 \\ NH_2 \end{cases}$	Chloracetamid
Trichloracetyl-Bioxy-Phosphid	$(C_2 Cl_3)''C_2, \begin{cases} O_2 \\ PH_2 \end{cases}$	Chloracety-phid
Trichloracetyl-Chloro-Bibromid	$(C_2 Cl_3)''C_2, \begin{cases} Cl \\ Br_2 \end{cases}$	Chlorethose-bromid.

Man wird sich leicht überzeugen, dafs diejenigen der aufgeführten Trichloracetylverbindungen, welche zugleich in der Acetylreihe repräsentirt sind, in ihren Eigenschaften und chemischen Verhalten von den correspondirenden Gliedern der Acetylreihe mehrfach abweichen. Offenbar hat also das Acetyl durch den Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor nicht unerhebliche Modificationen erlitten. Aehnlich wie bei den Substitutionsproducten des Anilins trägt auch hier das Chlor, so sehr es immerhin seine specifischen Eigenschaften eingebüfst zu haben scheint, etwas von seinem chemischen Charakter auf die Verbindung über, worin es die Stelle des Wasserstoffs vertritt. In dem Chloranilin und Trichloranilin macht sich dieser Einfluſs durch Schwächung der basischen Eigenschaften des Anilins sehr deutlich geltend, in den Verbindungen des Trichloracetyls auf weniger in die Augen fallende Weise, aber immerhin durch eine

Modificirung der ursprünglichen Verwandtschaften des Acetyls bemerkbar. Es darf daher nicht befremden, dafs die Chloressigsäure z. B. beim Kochen mit Kalilauge sich etwas abweichend von der analog zusammengesetzten Essigsäure verhält, noch auch, dafs das dem Acetyl-Oxy-Bichlorid (zweifach gechlorten Aethyloxyd) correspondirende Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid (Perchloräther) durch gleiche Behandlung mit Kalilauge viel schwieriger zersetzbar ist, als jenes. Es ist bemerkenswerth, dafs die Verwandlung der Chloride (Oxychloride) des Acetyls und Trichloracetyls in die entsprechenden Säuren desto leichter von Statten geht, je mehr Sauerstoffatome die Verbindung bereits enthält. Während das Acetylchlorid, worin noch gar kein Sauerstoff vorhanden ist, durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge nur äufserst langsam in Essigsäure übergeht, verwandelt sich das Acetyl-Oxy-Bichlorid mit Leichtigkeit, schon durch blofse Einwirkung des Wassers, in diese Säure, und ohne Zweifel ist das bis jetzt noch unbekannte Acetyl-Bioxy-Chlorid, dessen Bildung durch Behandlung von concentrirter Essigsäure mit Phosphorsuperchlorid sich mit ziemlicher Bestimmtheit voraussehen läfst, eine durch Wasser noch leichter zersetzbare Flüssigkeit; andererseits zeichnet sich das Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid (Chloraldehyd) vor dem Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid durch seine Neigung, Chloressigsäure zu bilden, im gleichen Maafse aus. — Malaguti *) läfst es dahin gestellt seyn, ob die geringe Menge Ameisensäure, welche er nach anhaltendem Kochen des Perchloräthers mit weingeistiger Kalilauge in der Flüssigkeit nachwies, der Einwirkung des Kali's auf Alkohol, oder einer Umwandlung des Perchloräthers in Chloressigsäure seine Entstehung verdankt:

$$\underbrace{(C_2Cl_3)\urcorner C_2,\begin{cases}O\\Cl_2\end{cases}}_{\text{Perchloräther}} + 3\,KO = \underbrace{KO\,.\,(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,O_3}_{\text{chloressigs. Kali}} + 2\,K\,Cl$$

*) Annales de Chim. et de Phys. 3me sér. T. XVI, p. 19.

Jedenfalls giebt die beobachtete gleichzeitige Abscheidung von Chlorkalium der letzteren Annahme gröfsere Wahrscheinlichkeit.

Die Zersetzung der Chloressigsäure beim Kochen mit Kalilauge in Formylchlorid und Kohlensäure :

$$\underbrace{HO\,.\,(C_2\,Cl_3)\ddot{}C_2,\,O_3}_{\text{Chloressigsäure}} + 2\,KO = \underbrace{H\ddot{}C_2,\,Cl_3}_{\text{Formylchlorid}} + 2\,(KO\,.\,CO_2)$$

die Bildung von Chloracetamid durch Einwirkung von Ammoniak auf chloressigsaures Aethyloxyd :

$$\underbrace{(C_4H_5)O.(C_2Cl_3)\ddot{}C_2,O_3}_{\text{Chloressigäther}} + NH_3 = \underbrace{(C_2Cl_3)\ddot{}C_2,\begin{cases}O_2\\NH_2\end{cases}}_{\text{Chloracetamid}} + \underbrace{(C_4H_5)O.HO}_{\text{Alkohol}}$$

und die von Dumas, Malaguti und Leblanc beobachtete Verwandlung des chloressigsauren Ammoniaks durch Phosphorsäure in die von ihnen Chloracetonitril genannte Substanz, wahrscheinlich eine Cyanverbindung: $(C_2\,Cl_3)\,.\,C_2\,N$:

$$\underbrace{NH_4\,O\,.(C_2\,Cl_3)\ddot{}C_2,\,O_3}_{\text{chloressigs. Ammoniak}} + n\,PO_5 = \underbrace{(C_2\,Cl_3)\,.\,C_2\,N}_{\text{Chloracetonitril}} + 4\,HO\,.\,n\,PO_5$$

sowie die Rückbildung der Chloressigsäure nebst Ammoniak aus dem Chloracetonitril durch Kochen mit Kalilauge :

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\,.\,C_2N}_{\text{Chloracetonitril}} + KO + 3\,HO = \underbrace{KO\,.\,(C_2\,Cl_3)\ddot{}C_2,\,O_3}_{\text{chloressigs. Kali}} + NH_3$$

ferner die Umsetzung der Elemente des Perchloräthers beim Erhitzen bis 300° in Kohlensesquichlorid und Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid (Chloraldehyd) :

$$\underbrace{2\,(C_2\,Cl_3)\ddot{}C_2,\begin{cases}O\\Cl_2\end{cases}}_{\text{Perchloräther}} = \underbrace{2\,C_2\,Cl_3}_{\text{Kohlensesquichlorid}} + \underbrace{(C_2\,Cl_3)\ddot{}C_2,\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}}_{\text{Chloraldehyd}}$$

die Metamorphose, welche derselbe beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erleidet :

$$\underbrace{(C_2Cl_3)\ddot{}C_2,\begin{cases}O\\Cl_2\end{cases}}_{\text{Perchloräther}} + HO\,.\,SO_3 = \underbrace{(C_2\,Cl_3)\ddot{}C_2,\begin{cases}O_2\\Cl\end{cases}}_{\text{Chloraldehyd}} + H\,Cl + SO_3$$

die Zersetzung des Chloraldehyds mit Wasser in Chloressigsäure und Salzsäure :

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}} + 2\,HO = \underbrace{HO\,.\,(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,O_3}_{\text{Chloressigsäure}} + H\,Cl$$

mit Alkohol in Chloressigäther und Salzsäure :

$$\underbrace{(C_2Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}} + \underbrace{(C_4H_5)O.HO}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{(C_4H_5)O.(C_2Cl_3)\urcorner C_2,O_3}_{\text{Chloressigäther}} + HCl$$

durch Ammoniak in Chloracetamid :

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\,C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}} + 2\,NH_3 = \underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Chloracetamid}} + NH_4\,Cl$$

durch Phosphorwasserstoff in Chloracetyphid :

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}} + PH_3 = \underbrace{(C_2Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\PH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Chloracetyphid}} + H\,Cl$$

und endlich die Bildung des Chloraldehyds durch einfache Umsetzung der Elemente des sog. Perchloressigäthers, wenn man die Dämpfe des letzteren durch ein schwach glühendes Rohr leitet :

$$\underbrace{(C_4\,Cl_5)\,O\,.\,(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,O_3}_{\text{Perchloressigäther}} = 2\,\underbrace{\left((C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)}_{\text{Chloraldehyd}}$$

alle diese Zersetzungen erhalten, wie die vorstehenden Gleichungen zeigen, durch Annahme eines Trichloracetyls die einfachste, ungezwungenste Erklärung.

Das Chloraldehyd zeigt in seinem Verhalten eine auffallende Uebereinstimmung mit dem sogenannten Chlorbenzoyl ($C_{14}H_5O_2Cl$). Der Grund dieser Aehnlichkeit von zwei so heterogenen Verbindungen ist leicht einzusehen, sobald man das Benzoylradical (das eigentliche sauerstofffreie) gleich dem Acetyl und Trichloracetyl als ein gepaartes Radical nach der rationellen Formel: $(C_{12}H_5)\urcorner C_2$

zusammengesetzt betrachtet. Alle drei Radicale besitzen das gemeinschaftliche Glied C_2, welches den eigentlichen Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte der negativen Elemente bildet, nur die Paarlinge sind verschieden. Auch hier zeigt sich also wieder die untergeordnete Rolle der Paarlinge im Vergleich mit demjenigen Körper, womit sie gepaart sind, und ihr verhältnifsmäfsig geringer Einflufs auf die chemische Natur der Verbindungen der gepaarten Radicale im hellsten Lichte. Jene Aehnlichkeit erstreckt sich aber nicht blofs auf das Chlorbenzoyl und Chloraldehyd, sondern im gleichen Maafse auch auf die Benzoësäure und Chloressigsäure, das Benzamid und Chloracetamid, das Benzonitril und Chloracetonitril, und wird sich ohne Zweifel auch auf die dem Schwefelbenzoyl und Cyanbenzoyl entsprechenden Glieder der Trichloracetylreihe ausdehnen, welche bislang noch unbekannt sind. Die Analogie jener Verbindungen läfst sich am besten durch die folgende Zusammenstellung ihrer rationellen Formeln veranschaulichen:

$\underbrace{(C_{12}H_5)^{\prime}C_2}$	$\underbrace{(C_2Cl_3)^{\prime}C_2}$
Benzoyl	Trichloracetyl
$\underbrace{HO\,.\,(C_{12}H_5)^{\prime}C_2,\,O_3}$	$\underbrace{HO\,.\,(C_2H_3)^{\prime}C_2,\,O_3}$
Benzoësäure	Chloressigsäure
$\underbrace{(C_{12}H_5)^{\prime}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}$	$\underbrace{(C_2Cl_3)^{\prime}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}$
Chlorbenzoyl	Chloraldehyd
$\underbrace{(C_{12}H_5)^{\prime}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.}$	$\underbrace{(C_2Cl_3)^{\prime}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.}$
Benzamid	Chloracetamid
$\underbrace{(C_{12}H_5)\,.\,C_2N}$	$\underbrace{(C_2Cl_3)\,.\,C_2N}$
Benzonitril	Chloracetonitril

Bemerkenswerth ist das abweichende Verhalten des Trichloracetyl-Oxy-Bichlorids (des Perchloräthers) gegen Schwefelkalium von dem des correspondirenden Gliedes der Acetylreihe,

dem Acetyl-Oxy-Bichlorid. Während letzteres bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff 1 oder 2 Aeq. Chlor gegen Schwefel vertauscht, erleidet ersteres, wenn man es mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium erhitzt, unter Ausscheidung von Schwefel und Chlorkalium eine einfache Reduction, und wird dadurch in die von Malaguti Chloroxethose genannte ölartige Verbindung: $(C_2\,Cl_3)\ddot{C}_2$, O, Trichloracetyloxyd, übergeführt.

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\ddot{C}_2, \left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.}_{\text{Perchloräther}} + 2\,KS = \underbrace{(C_2\,Cl_3)\ddot{C}_2, O}_{\text{Chloroxethose}} + 2\,K\,Cl + S$$

Diese Bildungsweise der Chloroxethose, sowie ihre Eigenschaft, in Berührung mit Chlor (oder Brom) zwei Aequivalente davon direct aufzunehmen, und sich wieder in Perchloräther (oder die entsprechende Bromverbindung: $(C_2\,Cl_3)\ddot{C}_2, \left\{\begin{matrix}O\\Br_2\end{matrix}\right.$) zu verwandeln:

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\ddot{C}_2, O}_{\text{Chloroxethose}} + 2\,Cl = \underbrace{(C_2\,Cl_3)\ddot{C}_2, \left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.}_{\text{Perchloräther}}$$

ferner ihr Verhalten gegen Chlor bei Gegenwart von Wasser, wodurch sie partiell in Chloressigsäure übergeht:

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\ddot{C}_2, O}_{\text{Chloroxethose}} + 2\,Cl + 3\,HO = \underbrace{HO.(C_2Cl_3)\ddot{C}_2O_3}_{\text{Chloressigsäure}} + 2\,H\,Cl$$

stehen mit der in jener Formel ausgesprochenen Ansicht, dafs sie das Oxyd des Trichloracetyls sey, vollkommen im Einklange.

Jene Betrachtungen führen zu der nicht unbegründeten Vermuthung, dafs der Chlorkohlenstoff: C Cl (Malaguti's Chlorethosechlorid), dessen Verhalten eine so merkwürdige Analogie mit dem Trichloracetyloxyd darbietet, die diesem Oxyd entsprechende Chlorverbindung desselben Radicals, nämlich Trichloracetylchlorür: $(C_2\,Cl_3)\ddot{C}_2$, Cl sey. Man darf vielleicht sogar noch weiter gehen, und das Kohlensesquichlorid, welches

aus jenem Trichloracetylchlorür durch directe Aufnahme von Chlor entsteht, als die höhere Chlorverbindung desselben Radicals, als Trichloracetylchlorid: $(C_2\,Cl_3)^{\frown}C_2,\,Cl_3$ ansprechen, oder zum Wenigsten annehmen, dafs zwei isomerische Verbindungen: $C_2\,Cl_3$ (Kohlensesquichlorid; Trichlormethyl) und $(C_2\,Cl_3)^{\frown}C_2,\,Cl_3$ (Trichloracetylchlorid) existiren.

Die Hauptschwierigkeit für die Annahme, dafs dieser durch Vereinigung des Trichloracetylchlorürs mit Chlor entstehende Chlorkohlenstoff Trichloracetylchlorid sey, liegt darin, dafs es bis jetzt nicht gelungen ist, die drei mit dem Trichloracetyl verbunden gedachten Chloräquivalente gegen Sauerstoff auszuwechseln. Weingeistige Kalilösung ist zwar nicht ganz ohne Einwirkung auf dasselbe, nach anhaltendem Kochen setzt sich vielmehr unter Bräunung der Flüssigkeit Chlorkalium ab, allein unter den Zersetzungsproducten findet sich weder Chloressigsäure, noch Formylchlorid oder Ameisensäure. Möglicher Weise giebt dabei das Trichloracetylchlorid, grade wie durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat, zwei Aeq. Chlor ohne Vertretung an das Kalium ab, dessen Sauerstoff sich auf den Alkohol überträgt und denselben zu Aldehyd oxydirt, woraus sich zugleich die Bräunung der alkoholischen Kalilösung erklären würde. Uebrigens darf hierbei nicht übersehen werden, dafs auch das Acetylchlorid von kochender weingeistiger Kalilauge nur schwierig angegriffen wird, und dafs das Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid gleichfalls der Einwirkung derselben hartnäckig widersteht. Auf der anderen Seite wird die Vermuthung, dafs das sog. Kohlenchlorür und und Kohlensesquichlorid Chlorverbindungen des Trichloracetyls seyen, durch eine überwiegende Menge von Thatsachen unterstützt. Der Bildung des Trichloracetylchlorürs aus Kohlensuperchlorid: $C\,Cl_2$, wenn man die Dämpfe desselben durch ein glühendes Rohr leitet:

$$\underbrace{4\,C\,Cl_2}_{\text{Kohlensuperchlorid}} = \underbrace{(C_2\,Cl_3)^{\frown}C_2,\,Cl}_{\text{Trichloracetylchlorür}} + 4\,Cl$$

lassen sich viele ähnliche Beispiele an die Seite stellen, wo aus kohlenstoffärmeren Verbindungen durch die Einwirkung einer hohen Temperatur kohlenstoffreichere, weniger flüchtige Körper hervorgehen, z. B. die Bildung des Naphtalins aus Benzol u. a. Das hierbei neben dem Trichloracetylchlorür zugleich auftretende feste Chlorid verdankt seine Entstehung ohne Zweifel erst der weiteren Einwirkung des in Menge frei werdenden Chlors auf das flüssige Chlorür, und ist daher als secundäres Zersetzungsproduct des Kohlensuperchlorids zu betrachten.

Die merkwürdige Aehnlichkeit, welche das sogenannte Kohlensesquichlorid mit dem Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid (dem Perchloräther) in seinen äufseren Eigenschaften, wie in seinem Verhalten gegen Kaliumsulfhydrat besitzt, worauf zuerst Malaguti aufmerksam gemacht hat, findet durch Annahme der rationellen Formel: $(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2$, Cl_3 für ersteres eine überraschend einfache Erklärung. Es bedarf einer blofsen Vergleichung der rationellen Formeln jener beiden Verbindungen:

$(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2$, $\begin{cases} O \\ Cl_2 \end{cases}$ Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid

$(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2$, Cl_3 Trichloracetylchlorid (Kohlensesquichlorid)

und der correspondirenden chlorärmeren Glieder der Trichloracetylreihe, des Trichloracetyloxyds und Trichloracetylchlorürs:

$(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2$, O Trichloracetyloxyd (Chloroxethose Malaguti)
$(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2$, Cl Trichloracetylchlorür (Chlorethose Malaguti)

um sich von dem übereinstimmenden Verhalten der beiden ersteren gegen Kaliumsulfhydrat, so wie von dem der beiden andern gegen Chlor und Brom, und namentlich über die merkwürdigen Beziehungen der letzteren beiden zur Chloressigsäure Rechenschaft zu geben. Was die Umwandlung des Trichloracetylchlorürs in Chloressigsäure betrifft, wenn man es im Sonnen-

lichte, unter einer Wasserschicht der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, so ist dieselbe einerseits durch die Zersetzung des Wassers in Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoff, andererseits durch die Eigenschaft des Trichloracetylchlorürs bedingt, sich wie mit Chlor, so auch mit Sauerstoff, wenigstens im Status nascens des letzteren, direct zu verbinden. Dadurch würde zunächst Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid (Chloraldehyd) und aus diesem vermöge seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser Chloracetylsäure entstehen :

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)^{\frown}C_2,\,Cl}_{\text{Trichloracetyl-chlorür}} + 2\,HO + 2\,Cl = \underbrace{(C_2\,Cl_3)^{\frown}C_2,\,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid}} + 2\,H\,Cl$$

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)^{\frown}C_2,\,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid}} + 2\,HO = \underbrace{HO\,.\,(C_2\,Cl_3)^{\frown}C_2,\,O_3}_{\text{Trichloracetylsäure}} + H\,Cl$$

Dafs bei obigem Procefs bei Weitem der gröfste Theil des Trichloracetylchlorürs in Trichloracetylchlorid übergeht, hat ohne Zweifel in der Langsamkeit, womit das Chlor den Sauerstoff aus dem Wasser frei macht, seinen Grund.

Wenn man im Trichloracetyl eine ähnliche Condensation der Elemente, wie im Acetyl, nämlich 1 Vol. Trichloracetyl aus 2 Vol. Kohlendampf und 3 Vol. Chlor bestehend, voraussetzt :

2 Vol. Kohlendampf . .	1,658
3 „ Chlor	7,346
1 Vol. Trichloracetyl . .	9,004

und im Trichloracetylchlorür und Trichloracetylchlorid, den gewöhnlichen Condensationsverhältnissen gemäfs, ½ Vol. Trichloracetyl beziehungsweise mit ½ Vol. oder ¾ Vol. Chlor verbunden annimmt, so ergeben sich aus der Berechnung für die specifischen Gewichte jener Verbindungen in Gasform Zahlen, welche mit der beobachteten Dampfdichte des sogenannten Kohlenchlorürs

= 5,82 und des Kohlensesquichlorids = 8,157 sehr nahe übereinstimmen, nämlich :

½ Vol.	Trichloracetyl . .	4,502
½ „	Chlor	1,224
1 Vol.	Trichloracetylchlorür	5,726
½ Vol.	Trichloracetyl . .	4,502
½ „	Chlor	3,672
1 Vol.	Trichloracetylchlorid	8,174.

Es verdient bemerkt zu werden, dafs die S. 231 besprochene Zersetzung des Trichloracetyl-Oxy-Bichlorids beim Erhitzen bis 300° in 2 Aeq. Kohlensesquichlorid und 1 Aeq. Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid durch nachstehende Gleichung eine noch einfachere Erklärung erhält, als ihr durch die frühere Betrachtungsweise zu Theil wird :

$$\underbrace{2\left((C_2Cl_3)^{\frown}C_2,\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)}_{\text{Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid}} = \underbrace{(C_2Cl_3)^{\frown}C_2, Cl_2}_{\text{Trichloracetylchlorid}} + \underbrace{(C_2Cl_3)^{\frown}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid}}$$

Der in vorstehender Gleichung sich aussprechenden Auffassung gemäfs würde diese Metamorphose des Trichloracetyl-Oxy-Bichlorids auf einer einfachen Umsetzung der mit dem Radical vereinigten negativen Elemente in das Chlorid und Bioxy-Chlorid des Trichloracetyls beruhen.

Die sonstigen Bildungsweisen des Trichloracetylchlorids, z. B. durch Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür und Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases) scheinen mir mit obiger Annahme gleichfalls im Einklange zu stehen. Im ersteren Falle tritt das Trichloracetylchlorid nicht als directes Zersetzungsproduct des Chloräthyls, sondern als Substitutionsproduct des Acetylchlorids auf, worin das Chloräthyl zunächst verwandelt wird, im zweiten Falle geht demselben offenbar die Bildung von Trichloracetylchlorür vorauf, welches wiederum als Zersetzungsproduct des kürzlich von Pierre entdeckten Tri-

chlorvinylchlortir-Chlorwasserstoffs (C_4 Cl_3) Cl . H Cl angesehen werden kann, und aus diesem wahrscheinlich in Folge der Abscheidung des, wie es scheint, lose gebundenen Chlorwasserstoffs durch Umsetzung der Elemente von (C_4 Cl_3) Cl in (C_2 Cl_3)C_2, Cl entstanden ist. (Vergl. die Note S. 221).

(Schluſs folgt.)

Chemische Notizen;

von Dr. *Bolley.*

Ueber eine neue, sehr schnell vor sich gehende Zersetzung des Zinnobers.

Wird Zinnober mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welcher Aetzammoniak im Ueberschuſs zugesetzt worden, übergossen, so färbt sich derselbe fast augenblicklich schwarz. Diese Färbung, anfangs nur oberflächlich, theilt sich, namentlich beim Reiben in einer Schale, bald der ganzen Masse mit. Die Einwirkung der ammoniakalischen Silberlösung ist so kräftig, daſs die genannte Reaction eben so schnell eintritt bei mit Zinnober angesetzten Farben, wie beim Zinnober in Masse. Siegellack mit Zinnober roth gefärbt, wird fast momentan schwarz durch Bestreichen mit der Lösung, ebenso Lackfirniſs, der Zinnober enthält. Es kann die Reaction darum mit Erfolg auf *rothe Anstrichfarben*, zur Entscheidung der Frage, *ob das Roth Zinnober* sey, angewandt werden. Alle mir bekannten rothen Massefarben zeigen nichts Aehnliches. Um zu erfahren, was die Producte dieser Zersetzung seyen, rieb ich überschüssigen Zinnober mit Silberlösung und Aetzammoniak lange zusammen, brachte das Ganze auf ein Filtrum und setzte das Auswaschen lange Zeit mit Wasser und Ammoniak fort. Die durchgelaufene Flüssigkeit

liefs beim Abdampfen ein weifses Salz, in welchem Salpetersäure, Quecksilberoxyd und Ammoniak leicht nachweisbar waren. Bei verschiedenen Wiederholungen des Versuchs zeigte sich aber die Menge des Quecksilberoxyds verschieden. Einige weitere Proben bewiesen bald, dafs der weifse Salzrückstand aus einem Gemisch derjenigen Salze bestand, welche von Kane, Soubeiran, Mitscherlich und Pagenstecher dargestellt und untersucht worden, und durch Fällen von Lösungen salpetersauren Quecksilberoxyds mit Ammoniak entstanden waren. Diese Salze bestehen aus Quecksilberamid mit wechselnden Mengen von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Drei verschiedene Salze der Art werden von L. Gmelin im Handbuch angeführt:

1) $Hg\ NH_2 + 5\ Hg\ O, NO_5$
2) $Hg\ NH_2 + 3\ Hg\ O, NO_5$
3) $Hg\ NH_2 + 2\ Hg\ O, NO_5$.

Das eine wird durch überschüssiges Ammoniak in das andere umgewandelt und so ist leicht erklärt, warum bei der eben angegebenen neuen Bildungsweise nicht immer das gleiche Salz erhalten wurde.

Der schwarze Rückstand auf den Filtern wurde, um den Zinnober, der darin enthalten war, vollständig wegzuschaffen, nochmals unter Reiben, mit Silberlösung und Ammoniak behandelt, und in der Regel war es gelungen, bis auf ganz kleine Spuren die Quecksilberverbindung zu entfernen. Der Rückstand bewies sich als Schwefelsilber.

Die Einwirkung erfolgt auch bei sehr stark verdünnten Silberlösungen, so dafs, wenn auch nicht in dem Grade wie Chlorverbindungen, der Zinnober ein empfindliches Reagenz auf Silbersalze, wenn sie mit Ammoniak versetzt worden, genannt zu werden verdient.

Ueber einen eigenthümlichen Vorgang bei der Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure.

Die Mischung von Glaubersalz und Salzsäure wird als eine sehr billig zu stehenkommende jetzt häufig als Kältemischung angewandt. Die Vorschriften empfehlen gewöhnlich etwas verdünnte Salzsäure. Wird feinkrystallisirtes oder zerstofsenes (10fach gewässertes) Glaubersalz mit gewöhnlicher käuflicher Salzsäure übergossen, so wird die anfangs glasdurchsichtige Masse milchig weifs, von kleinen Körnern eines ausgeschiedenen Salzes. Der Versuch gelingt bei fast allen denkbaren Mengeverhältnissen; nur darf an Säure es nicht fehlen. Das ausgeschiedene Salz gesammelt und abgewaschen ist beinahe reines Kochsalz, während die Lösung doppeltschwefelsaures Natron enthält. Bringt man unter gleichen Umständen Salpetersäure anstatt Salzsäure zum krystallisirten Glaubersalz, so erhält man salpetersaures Natron, obwohl nicht so reichlich, als im vorigen Falle das Kochsalz. Wenn man das Gemisch von Glaubersalz und Salzsäure erwärmt, so löst sich das Kochsalz auf und schiefst beim langsamen Erkalten in grofsen sehr regelmäfsigen Würfeln an. Beim fortgesetzten Erwärmen dampft erst überschüssige Salzsäure und Wasser ab und es bedarf einer stärkern Concentration und Hitze, um das Kochsalz wieder zu zerlegen.

Die hier mitgetheilte Beobachtung ist nicht neu, obschon wohl nur sehr wenig beachtet, namentlich die *plötzliche, deutliche* Kochsalzbildung nicht. Ich citire sie hier nur defshalb, weil der beschriebene Versuch sich sehr gut eignet, um in Vorlesungen die Gregory'sche Vorschrift zur Darstellung der Salzsäure zu rechtfertigen. Er zeigt direct, dafs aus freier Salzsäure und Glaubersalz doppeltschwefelsaures Natron und Kochsalz gebildet wird. Eben diese Bildung doppeltschwefelsauren Natrons veranlafst aber die Anwendung eines doppelten Mischungsgewichts an Schwefelsäure auf ein Mischungsgewicht Kochsalz.

Ueber ein neues indigometrisches Verfahren.

Unter den sehr mannichfaltigen Prüfungsmethoden des Indigos haben sich diejenigen, die auf der zerstörenden Wirkung des Chlors gegen den Farbstoff des Indigos beruhen, in den Augen der Techniker am besten bewährt. Mühevoll und an Schärfe des Resultats keineswegs grofsen Vorzug verdienend, sind die Versuche, das Indigblau zu reduciren und auszuscheiden. Das Nämliche gilt von den von Chevreul vorgeschlagenen Färbeversuchen mit Garn bis zur Erschöpfung einer Indigolösung. Aus Gründen, die einem Chemiker nicht brauchen dargelegt zu werden, ist der Vorschlag, den Werth des Indigos nach dem Grad seiner Löslichkeit in Schwefelsäure zu bestimmen, durchaus zu verwerfen; und endlich ist mit dem Messen der Farbentiefe einer bis zu einem gewissen Grad verdünnten Lösung nicht viel gewonnen, und zwar darum, weil es bei verschiedenen Indigsorten gar nicht möglich ist, Lösungen von gleichem Lichtdurchlassungsvermögen herzustellen, da die schwefelsauren Lösungen einiger Indigsorten stark in's Rothe spielen, anderer nicht; weil ferner in der Schwefelsäure leicht Bestandtheile ungelöst bleiben, die entweder unlöslich sind, oder wegen unvollkommener Berührung nicht gelöst wurden; weil überdiefs nur bei sehr starker Verdünnung annähernde Vergleichung der Farbenintensitäten möglich ist; und weil endlich sich mit dem Verfahren der Uebelstand paart, eine (sich immerwährend ändernde) Normalflüssigkeit halten, oder zu jedem Versuch eine solche neu machen, also doppelte Arbeit anstellen zu müssen.

Frei von gegründeten Einwürfen sind die Methoden, welche sich auf Anwendung des Chlors stützen, auch nicht. Die Gebrechen derselben beruhen zum Theil in den Eigenschaften des Indigos, zum Theil aber auch in den angewandten Chlorflüssigkeiten.

Es fällt nämlich, wenn man ein reines Indigblau mit käuflichem Indigo vergleicht, indem man den Farbstoffgehalt proportional der gebrauchten Chlormenge setzt, der Versuch immer zu sehr zu Gunsten des Indigos aus, weil aufser dem blauen Farbstoff, der den Werth allein bedingt, noch andere organische Beimengungen darin sind, die ebenfalls Chlor aus der Probeflüssigkeit entziehen. Berzelius schätzt diese Fehlerquelle, mit Recht, sehr gering, da, wo er die Methoden der Färbewerthbestimmung in seinem Handbuch bespricht. Schubart *) geht noch weiter, er sagt, es sey bekannt, dafs das Chlor nur auf das Indigblau, nicht auf das Indigbraun und Indigroth wirke und sehr wenig auf den Indigleim. Auch Schlumberger **) will sich vom Nichteinwirken des Chlors auf diese dem Blau beigemengten Indigobestandtheile überzeugt haben. Dafs das Chlor gar keine zerstörenden Wirkungen auf diese Stoffe zeige, ist nicht anzunehmen, aber richtig ist, dafs diese weit weniger heftig ist als auf das Indigblau. Der Fehler ist nicht bedeutend genug, um auf ihn die Verwerflichkeit des ganzen Princips zu stützen, und er wird noch geringer, wenn Indigsorten unter sich und nicht mit reinem Indigblau verglichen werden.

Der andere Fehler aber ist gröfser, ja, ich halte ihn für unübersteiglich. Es ist Chlorwasser oder Chlorkalklösung von Chevreul, Schlumberger u. A. als colorimetrische Flüssigkeit empfohlen worden. Wer weifs nicht, wie schwer es ist, zwei Chlorkalke, die ganz genau gleich stark sind, zu finden, oder eine Lösung desselben oder Chlorwasser, ohne dafs es sich zersetze, aufzubewahren? Wenn gerathen wird, die Chlorkalklösung zuerst zu normiren, indem man sie verdünnen soll, bis sie eine Normalindiglösung, in gewissem Mafse angewandt, zu entfärben vermag, so bringt das den Uebelstand

*) Techn. Chemie.

**) Bulletins de la société industrielle de Mulhouse Vol. XV.

mit sich, entweder an eine selbst wieder veränderliche Indiglösung gebunden zu seyn, oder eine solche immer auf's Neue machen, und jedesmal, wo man es nöthig hat, auch eine Chlorflüssigkeit bereiten zu müssen. Alles das ist viel zu umständlich.

Eine constante Chlorquelle kann allen diesen Uebeln abhelfen. Diese besitzen wir in der Anwendung von Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali. Die einfachste theoretische Ueberlegung führt dazu, dafs die entwickelten Chlormengen im geraden Verhältnifs stehen müssen zu den Mengen des angewendeten chlorsauren Kali's. Es ist für unsern vorliegenden Zweck ganz gleichgültig, ob das entwickelte Gas Chlor sey, oder unterchlorige Säure mit Chlor, das von H. Davy entdeckte Euchlorine, wenn nur das relative Verhältnifs der Bestandtheile unter sich immer das gleiche und darum deren farbstoffzerstörende Wirkung die nämliche ist für die nämlichen Mengen der zu ihrer Erzeugung gebrauchten Substanzen. Sorgt man nur dafür, dafs es während des Processes nicht an Salzsäure fehle, so ist man sicher, dafs die Absicht, mit Richtigkeit auf die entwickelte Chlormenge aus dem verbrauchten chlorsauren Kali zu schliefsen, vollkommen erreicht ist.

Ich verfahre so, dafs ich 1 Gramm Indigo, fein gerieben in der porcellanenen Reibschale mit etwa 10 Grammen rauchender Schwefelsäure übergossen, 6—8 Stunden bedeckt stehen lasse und während dieser Zeit zuweilen umrühre. Das Ganze wird nach dieser Zeit in eine stark 2 Pfd. Wasser haltende Abdampfschale gegossen, rein nachgespült, 50 Gramm starker Salzsäure zugegeben und über einer Weingeistflamme zum Kochen erhitzt. Das während der Operation verdampfende Wasser wird nach und nach ersetzt, weil aus der verdünnten Lösung viel weniger Salzsäure durch Verdunstung verloren geht. Von dem chlorsauren Kali macht man sich eine Lösung, und zwar ¼ Gramm des zerriebenen, erwärmten, trocknen Salzes wird in einem calibrirten Cylinder, der 100 Cubikcentimeter Wasser fafst, über-

gossen und in den 100 Grammen Wasser aufgelöst. Auch für die besten von mir geprüften Indigsorten reicht diese Salzmenge hin. Im Anfang dürfen auf einmal mehrere Cubikcentimeter Lösung zugegeben werden, später geschieht diefs nur gradweise und zwischen jedem Zugiefsen läfst man neu aufkochen. Die Flüssigkeit geht aus Blau in Grün, Braungrün, und endlich in Braunroth über. Wer nur einigemale den Versuch angestellt hat, wird nicht mehr fehlen, den rechten Augenblick zum Aufhören zu treffen. Es ist derjenige, wo die Flüssigkeit den letzten Schimmer von Grünbraun verloren und rothbraun wird. Es ist ganz gut, wenn man gleichzeitig mit einem Glasstabe, nach Art einer Musterkarte, auf einem Streifen weifsen Filtrirpapiers Striche mit der allmälig sich verändernden Lösung macht. Von mir und unter meiner Leitung wurden grofse Reihen von solchen Versuchen angestellt und es trafen die von verschiedenen Experimentatoren angegebenen Grade verbrauchter Lösung an chlorsaurem Kali immer bis auf 1 oder 1½ pC. zusammen.

Es wurde z. B. genommen	und im Versuch	gebraucht Cubikcentimeter der chlorsaur. Kalilösung
I. Java	I.	51
	II.	52
II. Bengal	I.	56
	II.	56
III. Java „ganz gering“ . . .	I.	12
	II.	12
IV. Aegypt. „ganz gut“ . . .	I.	40
	II.	41,5
V. Java „gering“	I.	30,5
	II.	31,5
VI. Bengal „gut rothviolett F F.“	I.	48
	II.	47.

Gewifs soviel Uebereinstimmung, als für den Zweck nothwendig ist.

Man könnte nun die Reduction der gefundenen Werthe durch Rechnung oder Einrichtung des Apparates auf reines Indigblau vornehmen. Allein das scheint unnütz, weil Indigblau doch keine Handelswaare ist und dem Consument oder Käufer Genüge geschieht, wenn er fragliche Sorten in ihrem Verhältnifs zu den ihm bekannten guten Sorten kennen lernt. Aber es hätte diefs noch die Gefahr, dafs ein Prüfender mit seinem Indigblau (das er für rein hielte) andere Resultate bekäme, als ein Anderer, und obschon diefs nur von der Verschiedenheit des Indigblaus herrühren könnte, drohte der Methode doch die Nachrede der Unzuverlässigkeit. Am einfachsten ist sie, wenn man Dem, der sich ihrer bedienen will, nicht Specialapparate anzuschaffen zumuthet und die Gewichtsverhältnisse so einfach, wie angegeben worden, läfst, so dafs Wage, Schale, Lampe und hunderttheiliger Cylinder das ganze Geräthe ausmachen. Jedesmaliges Notiren der Ergebnisse einer Probe und des Preises, wird Jeden, der viel mit Indigo zu thun hat, bald belehren, wo die Gränze für die besten und schlechtesten Sorten liege und was ein zu prüfender Indigo werth sey. Ich habe diesen Gegenstand ausführlicher in dem von mir herausgegebenen Schweizerischen Gewerbeblatt 9r Jahrgang, Seite 95 ff. besprochen, um ihn den Technikern unmittelbar zugänglich zu machen.

Ueber die Gesetze des Electromagnetismus;

von *J. Müller.*

Ueber die Magnetisirung von Eisenstäben durch den galvanischen Strom haben Buff und Zamminer im Juliheſte dieser Annalen eine Versuchsreihe publicirt, aus welcher sie den Schluſs ziehen, daſs der Magnetismus des Eisenstabes der Stromstärke stets proportional sey, und nicht, wie ich behauptet hatte, für relativ stärkere Ströme in geringerem Verhältniſs zunehme und sich einem absolutem Maximum nähere.

Die Genauigkeit der Versuche von Buff und Zamminer ist nicht zu bezweifeln, gegen die Folgerungen aber, welche sie aus ihren Versuchen gezogen haben, glaube ich Einsprache thun zu müssen.

Allerdings wandten die Gieſsener Physiker ungleich stärkere Ströme an, als ich, allein sie lieſsen diese starken Ströme nur auf einen 55mm dicken Eisenstab wirken, in welchem sie noch keine Abweichung von der Proportionalität bewirken konnten. Wären diese Ströme auf den dünnsten ihrer Stäbe (9mm Durchmesser) angewandt worden, so wäre ein Resultat, welches meiner Ansicht entspricht, nicht ausgeblieben, auf diesen dünnen Stab lieſsen sie aber nur ganz schwache Ströme wirken (die gröſste Stromstärke für diesen Stab war 26), welche den Stab noch nicht so weit magnetisiren konnten, daſs die Abweichung von der Proportionalität merklich geworden wäre, zumal, da die von ihnen angewandte Spirale nur 110mm lang war.

Um mit dieser kurzen Spirale entscheidende Resultate zu erhalten, müſsten in derselben Stäbe angewandt werden, welche ungefähr 120mm lang sind und etwa 4, 8 und 12mm Durch-

messer haben. Auf jeden dieser Stäbe müfsten dann verschiedene Stromstärken, und zwar wenigstens bis 50 angewandt werden. Es sollte mich sehr freuen, wenn Buff und Zamminer diese Versuche wieder aufnehmen und in der eben angedeuteten Weise ausführen wollten, denn auf diesem Wege müfste sich die Richtigkeit oder Unrichtigkeit meiner Versuche und Folgerungen unzweifelhaft herausstellen.

Ausgegeben den 12. October 1850.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXV. Bandes drittes Heft.

Beiträge zur Geschichte der Capronsäure und Oenanthylsäure;

von *J. S. Brazier* und *Georg Gofsleth.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London.)

Die leitenden Ansichten, welche über die mannigfaltigen auf dem Felde der organischen Chemie gesammelten Thatsachen Licht zu verbreiten beginnen, sind vorzugsweise in der genaueren Erforschung einer verhältnifsmäfsig geringen Anzahl analoger Körper gewonnen worden. Die Untersuchung einer *Reihe* durch Zusammensetzung und Eigenschaften eng verbundener Substanzen, eine Vergleichung dieser Zusammensetzung und Eigenschaften, mufste den Resultaten ein Interesse verleihen, welches die genauesten und sorgfältigsten Beobachtungen über eine *einzelne* Verbindung nicht ansprechen konnten.

Unter den Gruppen von organischen Substanzen, deren Studium wesentlich zur Ausbildung unserer theoretischen Ansichten beigetragen hat, nimmt *die Reihe der fetten Säuren* den ersten Platz ein. Diese Reihe, welche mit der Ameisensäure, der einfachsten aller organischen Säuren, beginnt, und ihre Spitze in einer Säure von so hohem Atomgewichte findet, wie die Mellissinsäure des Hrn. Brodie *), ist gleich aus-

*) Phil. Trans. 1848.

gezeichnet durch den scharfbestimmten Character ihrer einzelnen Glieder, durch die grofse Anzahl ihrer gut untersuchten Angehörigen und durch die Mannigfaltigkeit der Quellen, aus denen letztere stammen, welche beinahe über das ganze Gebiet der organischen Chemie zerstreut sind. Mit den Alkoholen durch die Aldehyde und durch die Nitrile verwandt, und auf der andern Seite mit dem Grubengas und seinen Homologen, sowie mit der täglich sich mehrenden Familie der Acetone zusammenhängend, verbreitet sich diese Gruppe in vielfältigster Verzweigung über ein weites Feld, auf welchem wir mit fast allen Verbindungen zusammentreffen, die in der Entwickelung der Wissenschaft eine Rolle gespielt haben.

In den folgenden Zeilen haben wir die Ehre der Gesellschaft einige Beiträge zur Geschichte der fetten Säuren mitzutheilen, die, wenn auch fragmentarisch, in Betracht des Interesses das dem Gegenstande selbst zukommt, annehmbar seyn dürften. Sie betreffen das sechste und siebente Glied in der Reihe der fetten Säuren, nämlich die Capronsäure und Oenanthylsäure.

Capronsäure.

Diese Säure, von Chevreul im Laufe seiner unvergefslichen Untersuchungen über die Natur der fetten Körper entdeckt, und später von Fehling*) in dem Cocosnufsöl beobachtet, ist vor kurzem unter sehr bemerkenswerthen Verhältnissen von den Herren Kolbe und Frankland **) aus dem Cyanamyl dargestellt worden. Da die Verseifung der Fette und die Trennung der verschiedenen Säuren durch Destillation, oder durch die verschiedene Löslichkeit der Barytsalze sehr zeitraubend

*) Diese Annal. Bd. LIII, S. 390. Berzelius Jahresber. XXVI, 619.
**) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 418.

ist, so bedienten wir uns der letztgenannten Methode, um die Säure darzustellen.

Wir erwähnen hier einige Erscheinungen, die wir im Laufe der Operation beobachteten.

Das amylschwefelsaure Kali, dessen wir zur Bereitung des Cyanamyls bedurften, wurde direct aus Amylschwefelsäure, durch Sättigung der letzteren mit kohlensaurem Kali, bereitet. Beinahe alles überschüssige schwefelsaure Kali, das sich bildete, schied sich alsbald krystallinisch aus, der übrige Theil krystallisirte beim Abdampfen. Durch die Destillation von drei Theilen amylschwefelsaurem Kali mit einem Theile Cyankalium erhält man das Cyanamyl. Wir destillirten dieses Gemenge anfangs in eisernen Retorten in ziemlich bedeutendem Mafsstabe. Die unregelmäfsige Einwirkung der Wärme veranlafste indessen die Bildung einer grofsen Menge von Nebenproducten und wir fanden es vortheilhafter, die Destillation im Kleinen vorzunehmen. Am besten eignen sich hierzu Florentiner Flaschen, die in beinahe horizontaler Lage auf einem Drahtgewebe über die Luftflamme einer Gaslampe befestigt werden. Das auf diese Weise erhaltene Destillat ist keineswegs ein einfaches Product. Der furchtbare Geruch deutet sogleich die Gegenwart einer grofsen Quantität von Blausäure oder von Cyanammonium an. Der Destillation unterworfen fängt es bei 125° an zu sieden, das Thermometer steigt dann langsam bis auf 150°, bei welcher Temperatur in der Retorte ein Rückstand von gelblich weifser Farbe und krystallinischem Aussehen zurückbleibt. Ein ähnliches Product condensirt sich im Halse der Retorte und im Kühlrohre. Das ölartige Liquidum enthält aufser dem Cyanamyl eine bedeutende Quantität von Fuselöl, cyansaurem und cyanursaurem Amyloxyd. Diese zwei letzteren Körper entstehen in Folge der Gegenwart einer beträchtlichen Menge von cyansaurem Kali in dem im Handel vorkommenden Cyankalium. Dieses Salz wird in England Centnerweise bereitet; zu seiner

Darstellung wird ohne Ausnahme Liebig's Methode benutzt; deren Erfolg, wie man weifs, gerade auf der gleichzeitigen Bildung von cyansaurem Kali beruht.

Wir bemühten uns Anfangs, das Cyanamyl durch Destillation im reinen Zustande darzustellen, als wir aber die Natur der Nebenproducte erkannt hatten, unterwarfen wir alsbald das zwischen 130° und 150° aufgefangene rohe Destillat der Einwirkung des Alkalis. Die Zersetzungsproducte des Cyanamyls und des cyansauren Amyloxyds sind sehr verschiedener Art, das erstere liefert eine kräftige Säure, die Capronsäure, letzteres eine starke Basis, das Amylamin oder Valeramin, während das Fuselöl unverändert bleibt, so dafs die Trennung der in dem rohen Producte enthaltenen Gemengtheile, nach der Zersetzung mit Kali, gleichsam von selbst erfolgt; während die Scheidung vor der Zersetzung eine langwierige und nichtsdestoweniger unvollkommene Operation gewesen seyn würde.

Das Cyanamyl kann durch wässerige Kalilösung zersetzt werden; wir fanden jedoch, dafs sich eine Alkohollösung viel besser dazu eignet. Die Mischung wurde in einer Retorte in solcher Weise erhitzt, dafs die verdampfende Flüssigkeit sich verdichtete und nach dem Sitze der Zersetzung zurückflofs; sie verwandelte sich rasch in eine teigartige Masse, während sich Ammoniak in reichlicher Menge entwickelte. Nachdem man dieses Gemenge während einer halben Stunde hatte sieden lassen, wurde es mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt Wasser, Ammoniak, Fuselöl, Amylamin und Alkohol, während in der Retorte eine Lösung von capronsaurem Kali zurückblieb, die beim Erkalten zu einer halbkrystallinischen Masse erstarrte.

Das Destillat wurde nunmehr mit Chlorwasserstoffsäure vermischt und nochmals destillirt. Es begann bei etwa 80° zu sieden, bei welcher Temperatur Alkohol überging. Der Sied-

punkt stieg nach und nach bis zu 132°, wo reines Fuselöl überdestillirte.

Der Rückstand in der Retorte war eine syrupartige Masse, gröfstentheils aus chlorwasserstoffsaurem Amylamin bestehend, aus welchem Wasser noch eine kleine Quantität Fuselöl ausschied. Diese verdünnte Auflösung, eine Zeit lang gekocht, um das mechanisch anhängende Fuselöl zu verjagen, und dann mit Kali destillirt, gab als Product eine bedeutende Quantität von vollkommen reinem Amylamin. Diese Basis entsteht in Folge der Zersetzung des cyansaurem und cyanursaurem Amyloxyds. Indem sich diese beiden Körper, wie Herr Wurtz gezeigt hat, die Elemente des Wassers aneignen, zerfallen sie in Kohlensäure und Amylamin. In verschiedenen Operationen erhielten wir eine Quantität Amylamin, welche der Ausbeute an Capronsäure nahezu gleich kam, ein Beweis, wie viel cyansaures Kali in manchen Sorten von Cyankalium des Handels vorhanden ist. Was die Eigenschaften des Amylamins betrifft, so haben wir der genauen Beschreibung des Herrn Wurtz kaum etwas hinzuzufügen. Da wir indessen in Folge mehrfacher Operationen eine nicht unbedeutende Quantität dieser Basis zu unserer Disposition hatten, so nahmen wir Gelegenheit, den Siedpunkt derselben genau zu bestimmen. Das Amylamin siedet bei 93°. Wir fügen hier noch eine Analyse des Platinsalzes bei, um die Identität unserer Basis mit dem Amylamin numerisch festzustellen.

Da das Platinsalz sich in Wasser ziemlich leicht löst, so konnte es durch Krystallisation schnell gereinigt werden.

I. 0,5722 Grm. Platinsalz gaben 0,4259 Grm. Kohlensäure und 0,2578 Grm. Wasser.

II. 0,6210 Grm. Platinsalz gaben 0,2077 Grm. Platin.

Diese Zahlen führen zu folgenden Procenten, die wir mit den theoretischen Werthen der Formel :

$$C_{10}\ H_{13}\ N,\ HCl,\ PtCl_2$$

zusammenstellen :

			Theorie		Versuche
10	Aeq.	Kohlenstoff	60	20,46	20,3
14	„	Wasserstoff	14	4,78	5,0
1	„	Stickstoff	14	4,78	—
3	„	Chlor	106,5	36,33	—
1	„	Platin	98,68	33,65	33,45
1	Aeq.	Amylamin-Platinchlorid	293,18	100,00.	

Die Lösung des capronsauren Kalis wurde nun, wenn nöthig vorher concentrirt, mit Schwefelsäure versetzt, worauf sich die Capronsäure als eine ölartige, auf dem Wasser schwimmende Schichte, trennte.

Die auf diese Weise erhaltene Säure war nicht vollkommen rein. Bei der Destillation stieg die Temperatur alsbald auf 198° C., wobei die gröfsere Quantität überging, worauf das Thermometer nach und nach bis 211° zeigte. Das erste Destillat zeigte bei wiederholter Destillation denselben constanten Siedepunkt, wonach sich der Siedepunkt der Capronsäure zu 198° ergiebt. Fehling *) fand 202° als Siedepunkt der Säure, die er aus Cocosnufsöl erhielt.

Capronsaures Amyloxyd.

Wir haben so eben bemerkt, dafs nach der Destillation der reinen Säure die Temperatur noch bis zu 211° stieg. Der letzte Theil des Destillates hatte einen von dem der Capronsäure verschiedenartigen Geruch. Die übergegangene Flüssigkeit war nur theilweise in Kalilauge löslich. Um eine gröfsere Quantität dieser Substanz zu erhalten, wurde eine beträchtliche Menge roher Capronsäure mit kohlensaurem Kali gesättigt, worauf sich eine verhältnifsmäfsig geringe Menge eines ölartigen Liquidums abschied, das auf der Lösung des capronsauren

*) Annal. Chem. Pharm. LIII, 390.

Kalis obenaufschwamm. Diese Flüssigkeit zeigte nach dem Trocknen über Chlorcalcium und nach wiederholter Destillation einen constanten Siedepunkt bei 211°. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten.

I. 0,2485 Grm. Substanz gaben 0,6410 Grm. Kohlensäure und 0,2675 Grm. Wasser.

II. 0,2075 Grm. Substanz gaben 0,5386 Grm. Kohlensäure und 0,2231 Grm. Wasser.

Procentische Zusammensetzung :

	I.	II.
Kohlenstoff	70,75	70,80
Wasserstoff	11,95	11,94.

Diese Zahlen entsprechen sehr nahe der Formel :

$$C_{11}\ H_{11}\ O_2 \text{ oder } C_{22}\ H_{22}\ O_4$$

wie aus der folgenden Zusammenstellung ersehen werden kann :

		Theorie		Mittel der Versuche
22 Aeq.	Kohlenstoff	132	70,96	70,78
22 „	Wasserstoff	22	11,82.	11,94
4 „	Sauerstoff	32	17,22	—
		186	100,00.	

Die Formel :

$$C_{22}\ H_{22}\ O_4$$

stellt die Zusammensetzung des capronsauren Amyloxyds dar :

$$C_{10}\ H_{11},\ C_{12}\ H_{11}\ O_4.$$

Der beobachtete Siedepunkt dieses Körpers stimmt mit dem theoretischen ziemlich nahe überein; wenn wir nämlich von dem Siedepunkt des valeriansauren Amyloxyds ausgehen, welcher Balard's Bestimmung zufolge bei 190° C. liegt. Das Verhalten der Substanz mit Kali läfst überdiefs keinen Zweifel über die Natur dieser Verbindung; beim Sieden mit alkoholischer Kalilösung bildet sich eine breiartige Masse, welche sich in Wasser löst, während gleichzeitig Fuselöl abgeschieden wird. Das in Wasser lösliche Salz liefert bei der Zersetzung mit

Schwefelsäure eine ölartige Flüssigkeit, die nichts anderes als Capronsäure ist. Durch Destillation getrennt, mit Ammoniak übersättigt, und in ein Silbersalz verwandelt, gab sie bei der Analyse folgende Resultate.

0,2814 Grm. Silbersalz gaben 0,1408 Grm. Silber = 48,65 pC. Silber.

Die Formel :

$$Ag, C_{12} H_{11} O_4$$

verlangt 48,43 pC. Silber.

Das capronsaure Amyloxyd besitzt einen bitteren Geschmack, es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether; es ist leichter als Wasser.

Auf den ersten Anblick erschien die Bildung dieses Aethers unter den gedachten Bedingungen ziemlich räthselhaft. Wir fanden jedoch bald, dafs Fuselöl bis zu einem gewissen Mafse in einer Lösung von capronsaurem Kali sich löst. Die Gegenwart von Fuselalkohol bei der Trennung der Capronsäure durch Schwefelsäure konnte nicht ermangeln, den genannten Aether zu bilden.

Einwirkung der Wärme auf den capronsauren Baryt.

Die Glieder der Gruppe $C_n H_n O_4$ werden bekanntlich durch die Wirkung der Wärme in Wasser, Kohlensäure und eine neue Reihe von Körpern, Acetone oder Ketone genannt, zerselzt, wie folgende Gleichung veranschaulicht :

$$C_n H_n O_4 = HO + CO_2 + C_{(n-1)} H_{(n-1)} O.$$

Diese Veränderung erfolgt namentlich bei der Destillation des Kalk- oder Barytsalzes, wobei der Kohlenstoff in der Form von Kohlensäure zurückgehalten wird. Zur Bereitung des Ketons des Capronsäure bedienten wir uns des Barytsalzes.

Dieses Salz wird leicht durch Sättigung von Capronsäure mit kohlensaurem Baryt erhalten. Es ist sehr löslich in Wasser,

über Schwefelsäure getrocknet, krystallisirt es in Plättchen. Wird die Lösung zum Sieden erhitzt, so macht sich der Geruch der Capronsäure bemerklich und es scheidet sich eine weifse Masse aus, die bei einer etwas höheren Temperatur als 100°, ohne sich zu zersetzen, getrocknet werden kann.

Die trockene Masse, wahrscheinlich ein basisches Salz, ist spröde und läfst sich ohne Schwierigkeit pulverisiren; sie wurde in kleinen Portionen der trocknen Destillation unterworfen. Beim gelinden Erhitzen dieses Salzes schmilzt es, und es bleibt beinahe vollkommen reiner kohlensaurer Baryt zurück; nichtsdestoweniger wird nur eine verhältnifsmäfsig geringe Menge öligen Destillates erhalten. Der Versuch zeigte sogleich, dafs die Reaction keineswegs ausschliefslich in einer Elimination von Kohlensäure besteht; denn während der ganzen Operation entwickelte sich ein brennbares Gas, dessen Menge sich mit rascher Temperatursteigerung zu mehren schien, während die Ausbeute an öligem Producte auffallend abnahm. Das Destillat, beinah vollkommen farblos bei gemäfsigtem Erhitzen, war alsdann schwarz und harzartig; auch der rückständige kohlensaure Baryt war schwarz von ausgeschiedener Kohle. Diese Thatsachen sowohl, als auch die Beobachtungen von Chancel und Guckelberger*) über die analoge Zersetzung der Buttersäure, Valeriansäure und Caprylsäure liefsen keinen Zweifel, dafs das erhaltene Product ein Gemenge von mehreren Körpern sey. Nach dem Trocknen mittelst Chlorcalciums der Destillation unterworfen, begann es bei 120° zu sieden, worauf der Siedepunkt allmälig bis auf 170° stieg. Die gröfste Menge Destillat wurde zwischen 160 und 170° erhalten. Diese zeigte bei wiederholter Destillation einen ziemlich constanten Siedepunkt bei 165°. In den früheren Destillaten wurde auch

*) Ann. Chem. Pharm. LXIX, 201.

selbst nach mehrmaliger Rectification kein constanter Siedepunkt beobachtet.

Verschiedene mit dem Hauptproducte angestellte Verbrennungen ergaben einen etwas geringeren Kohlenstoffgehalt, als die Capronformel C_{11} H_{11} O verlangt. Diese Resultate sowohl, als auch die Versuche Chancel's, welcher in der That aus den Destillationsproducten des buttersauren Kalkes, neben dem Butyron eine gewisse Menge Butyral abschied, liefsen uns annehmen, dafs der analysirte Körper ein Gemenge von Capron C_{11} H_{11} O mit einer kleinen Quantität Capral C_{12} H_{12} O_2 enthalte.

Diese Annahme findet eine Stütze in dem Verhalten der bei niedrigerer Temperatur siedenden Producte gegen Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung derselben liefert, wenn sie einige Zeit der Luft ausgesetzt war, bei der Behandlung mit Säuren, ölartige Tropfen, welche die Eigenschaften der Capronsäure besitzen. Leider hatten wir nicht genug Substanz, um diese Erscheinung weiter zu verfolgen. Immerhin zogen wir Nutzen aus dieser Beobachtung, indem sie uns veranlafste, die bei etwa 165° siedende Flüssigkeit vor der Analyse nochmals über Kali zu destilliren. Nach dieser Operation zeigte sie einen vollkommen constanten Siedepunkt bei 165°, und lieferte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd folgende Resultate :

I. 0,1641 Grm. der Substanz gaben 0,4655 Grm. Kohlensäure und 0,1949 Grm. Wasser.

II. 0,2263 Grm. der Substanz gaben 0,6423 Grm. Kohlensäure und 0,2668 Grm. Wasser.

Procentische Zusammensetzung :

	I.	II.
Kohlenstoff	77,36	77,42
Wasserstoff	13,18	13,10.

Diese Zahlen stimmen mit der Formel :

$$C_{11}\ H_{11}\ O,$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ersehen läfst, nahe überein :

		Theorie		Mittel der Versuche
11 Aeq.	Kohlenstoff	66	77,64	77,39
11 „	Wasserstoff	11	12,94	13,14
1 „	Sauerstoff	8	9,42	—
1 „	Capron	85	100.	

Das Capron ist unlöslich im Wasser, das jedoch seinen eigenthümlichen Geruch annimmt; es löst sich in Alkohol und Aether. Im Zustande der Reinheit ist es vollkommen farblos, an der Luft aber nimmt es eine braune Farbe an, wahrscheinlich in Folge eintretender Oxydation. Sein Siedepunct ist 165°; es ist leichter als Wasser.

Die vorstehenden Resultate zeigen, dafs Eine Phase der Einwirkung der Wärme auf den capronsauren Baryt durch die Gleichung :

$$Ba\ C_{12}\ H_{11}\ O_4 = Ba\ CO_3 + C_{11}\ H_{11}\ O$$

dargestellt wird. Wir sagen Eine Phase, weil gleichzeitig mit dem Capron verschiedene andere Producte gebildet werden; wir haben bereits die wahrscheinliche Erzeugung des Aldehyds der Capronsäure angedeutet, und der grofsen Menge permanenten Gases gedacht, welche sich im Laufe der Operation entwickelt. Dieses Gas besteht hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, und ist wahrscheinlich ein ähnliches Gemenge von Gliedern der Reihe C_nH_n, wie das von Dr. Hofmann bei der Zersetzung der Valeriansäure erhaltene *).

*) Der Hauptbestandtheil dieses Gases ist, wie ich in einer früheren Mittheilung bemerkte, Propylen. Ich habe seit der Zeit von Hrn. Cahours erfahren, dafs die Pelargonsäure, Caprylsäure und Oenanthylsäure ebenfalls vorherrschend Propylen entwickeln, so dafs man mit Sicherheit annehmen kann, dafs die Capronsäure eine gleiche Zersetzung erleidet.

A. W. H.

Die Darstellung der Capronsäure fügt ein neues Glied zu der mit der Reihe von fetten Säuren parallel laufenden Gruppe von Acetonen. Diese Gruppe, durch das Aceton der Essigsäure, das Aceton *par excellence* eröffnet, und späterhin durch Chancel's Untersuchungen über die analogen Abkömmlinge aus der Buttersäure und Valeriansäure vervollständigt, enthält im Augenblick folgende Glieder.

Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$; $C_3 H_3 O$	Aceton, Liebig u. Dumas
Propionsäure Metacetonsäure	$C_6 H_6 O_4$; $C_5 H_5 O$	Propion Metaceton, Frèmy
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$; $C_7 H_7 O$	Butyron, Chancel
Valeriansäure	$C_{10} H_{10} O_4$; $C_9 H_9 O$	Váleron, Chancel
Capronsäure	$C_{12} H_{12} O_4$; $C_{11} H_{11} O$	Capron, B. und G.
Caprylsäure	$C_{16} H_{16} O_4$; $C_{15} H_{15} O$	Caprylon, Guckelberger
Margarinsäure	$C_{34} H_{34} O_4$; $C_{33} H_{33} O$	Margaron, Bussy.

Diese Zusammenstellung zeigt, dafs das Keton der Ameisensäure fehlt; die Reihe steigt alsdann regelmäfsig bis zur Oenanthylsäure, deren Aceton noch nicht dargestellt worden ist; hierauf aber zeigt sich eine grofse Lücke zwischen der Caprylsäure und der Margarinsäure, deren Ausfüllung noch viel Zeit und Arbeit kosten wird. Es verdient bemerkt zu werden, dafs eines der Glieder, welches wir in die vorstehende Tabelle eingeführt haben, bis jetzt aus der zugehörigen Säure nicht dargestellt worden ist. Das Propion (Metaceton), ursprünglich von Frémy bei der Destillation von Zucker, Stärke oder Gummi mit Kalk erhalten, wurde von seinem Entdecker durch die Formel $C_6 H_5 O$ dargestellt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dafs die Zusammensetzung dieser Verbindung der Formel $C_5 H_5 O$ entspricht, da ihre Eigenschaften mit denen, welche die Theorie im voraus bestimmt, beinahe vollkommen übereinstimmen *).

Die Reihe der Ketone ist vor kurzem der Gegenstand

*) J. Pharm. [3] XIII, 468.

einiger interessanter Speculationen von Seiten des Hrn. Chancel gewesen. Die in obiger Tabelle enthaltenen Formeln drücken 2 Volumina Dampf aus, eine Verdichtungsweise, die von der Mehrzahl der Chemiker für die Ketone angenommen wird. Die Ansicht des Hrn. Chancel weicht in dieser Beziehung ab; er glaubt, dafs auch die Ketone, wie die Kohlenwasserstoffe, 4 Volumina Dampf enthalten, und verdoppelt daher die obigen Formeln, indem er sich diese Körper als aus 1 Aeq. des Aldehyd's der zugehörigen Säure, mit 1 Aeq. des Kohlenwasserstoffes $C_n H_n$, welcher auf der nächst niedern Stufe der organischen Verbindungen steht, bestehend vorstellt.

Dieser Ansicht zufolge ist das Aceton nicht

$$C_3 H_3 O,$$

sondern

$$C_6 H_6 O_2 = C_4 H_4 O_2 + C_2 H_2,$$

d. i. eine Verbindung von Aldehyd (par excellence) und Methylen, und jedes der Ketone würde aus 2 Aeq. der Säure hervorgehen:

$$2\ C_n H_n O_4 = 2'\ HO + (C_n H_n O_2 + C_{n-2} H_{n-2}) + 2\ CO_2.$$

Die folgende Tabelle enthält die Ketone, nach dieser Anschauungsweise dargestellt, nebst den bis jetzt bekannten Siedepunkten dieser Körper:

			Siedepunkt
Aceton	$C_6 H_6 O_2$	$= C_4 H_4 O_2 + C_2 H_2$	56°
Propion	$C_{10} H_{10} O_2$	$= C_6 H_6 O_2 + C_4 H_4$	84°
Butyron	$C_{14} H_{14} O_2$	$= C_8 H_8 O_2 + C_6 H_6$	144°
Valeron	$C_{18} H_{18} O_2$	$= C_{10} H_{10} O_2 + C_8 H_8$	—
Capron	$C_{22} H_{22} O_2$	$= C_{12} H_{12} O_2 + C_{10} H_{10}$	165°
Caprylon	$C_{30} H_{30} O_2$	$= C_{16} H_{16} O_2 + C_{14} H_{14}$	178°
Margaron	$C_{66} H_{66} O_2$	$= C_{34} H_{34} O_2 + C_{32} H_{32}$	—

Chancel's Ansicht ist hauptsächlich auf das Verhalten der Ketone gegen Oxydationsmittel gestützt. In der That liefert das Aceton bei der Behandlung mit Chromsäure ein Gemenge

von Essigsäure und Ameisensäure, die erstere im Sinne dieser Anschauungsweise aus den Aldehyden abstammend, während letztere ihre Entstehung dem Kohlenwasserstoff der niedereren Reihe verdankt. Nimmt man die Formel $C_3 H_3 O$ an, so ist diese Verwandlung schwer verständlich. Auf dieselbe Weise geht das Propion in Essigsäure und Propionsäure über. Behandelt man das Butyron mit Salpetersäure, so bildet sich nach Chancel's Versuchen *) Nitropropionsäure, welche man sich als aus dem Kohlenwasserstoff Propylen entstanden denken kann. Chancel erwähnt jedoch nicht, was in dieser Reaction aus dem Butaldehyd wird, welches in seiner Formel des Butyrons figurirt. Auf der anderen Seite aber verdient bemerkt zu werden, dafs sich neben dem Butyron eine grofse Menge Butyral bildet, was vielleicht in der Weise entsteht, dafs sich im Entstehungsmomente ein Theil des Butyrons in Butyral und Propylen spaltet, indem letzteres möglicherweise als Gas entweicht. Die Bildung des Valerons und, wie wir oben gezeigt haben, des Caprons ist von ähnlichen Erscheinungen begleitet. — Es blieb nunmehr noch das Verhalten des Caprons gegen Oxydationsmittel zu studiren.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Capron.

Das Capron wird sehr leicht von Salpetersäure angegriffen. Bei Anwendung von sehr concentrirter Säure ging die Oxydation von selbst ohne Anwendung von Wärme vor sich. Sobald die Bildung von salpetrigsauren Dämpfen aufhörte, wurde die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt, wobei ein öliges, aromatisch riechendes, in einem Ueberschusse von kohlensaurem Kali unlösliches Liquidum sich abschied, dessen Menge jedoch zu einer genaueren Unter-

*) J. Pharm. [3] XIII, 463.

suchung zu gering war. Die alkalische Lösung wurde nunmehr, nachdem die obenaufschwimmende Flüssigkeit durch Sieden entfernt worden war, mit Schwefelsäure versetzt und destillirt, wobei eine saure Flüssigkeit erhalten wurde, auf welcher ölartige Tropfen schwammen. Mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, liefert dieses Destillat ein krystallinisches Silbersalz, welches gerade zu einer Bestimmung hinreichte.

0,4566 Grm. Silbersalz gaben 0,1088 Grm. Silber = 42,24 pC. Silber.

Diese Zahl, obwohl etwas zu niedrig, zeigt, dafs dieses Salz höchst wahrscheinlich nitrovaleriansaures Silberoxyd ist. Die beim Erhitzen stattfindende leichte Verpuffung bietet eine weitere Stütze für diese Ansicht.

Die Formel :

$$Ag,\ C_{10}\left\{\begin{matrix}H_8\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$$

verlangt 42,5 pC. Silber.

Wenn diese Säure wirklich Nitrovaleriansäure ist, — eine Annahme, die durch weitere Versuche bestätigt werden mufs, — so würde das Verhalten des Caprons dem des Butyrons analog seyn, welches letztere Nitropropionsäure liefert. In beiden Fällen bleibt aber noch zu ermitteln, was aus den in der Formel aufgeführten Aldehyden entsteht, die nach der Analogie der niederen Glieder in Capronsäure und Buttersäure übergehen sollten. Diese Säuren, die sich eigentlich leichter und nach Chancel's Formel in gleicher Quantität wie die Nitrosäuren erzeugen sollten, sind bis jetzt in diesen Reactionen nicht beobachtet worden. Zur Bestätigung von Chancel's Ansicht über die Ketone sind demnach noch viele weitere Versuche erforderlich. Untersuchungen über diese Frage werden im hohen Grade durch die Schwierigkeit verzögert, welche sich der Darstellung von

gröfseren Mengen einzelner Glieder der Säurereihe $C_n H_n O_4$, besonders der höher gelegenen, entgegenstellen.

Ehe wir diesen Gegenstand verlassen, wollen wir noch einen Blick auf die Siedepunkte der fraglichen Körper werfen. Die Siedepunktsdifferenz von Aceton und Butyron, $144-56 = 88 = 4 \times 22$, stimmt recht gut mit Chancel's Ansicht über die Verdoppelung der Ketonformeln. Der Siedepunkt des Propions wird zu 84° angegeben, statt 100°, welches der Theorie nach seine Siedetemperatur seyn sollte. Da jedoch das Propion noch nicht aus der Propionsäure dargestellt worden ist, so dürfen wir auf diese Angabe kein zu hohes Gewicht legen. Es ist leicht möglich, dafs der untersuchte Körper, der in einem sehr unregelmäfsigen, destructiven Destillationsprocesse erhalten wurde, noch mit Aceton und anderen gleichzeitig gebildeten Körpern verunreinigt war.

Die Siedepunkte des Caprons und Caprylons stimmen dagegen durchaus nicht mit Chancel's Theorie überein. Das Capron siedet bei 165°, während es obiger Ansicht zufolge bei 232° sieden sollte, und das Caprylon, dessen Siedepunkt bei 320° seyn sollte, siedet der Beobachtung zufolge bei 178°. Wir müssen jedoch nicht vergessen, dafs unsere Kenntnifs der Siedepunkte noch sehr unvollkommen ist, und dafs die empirische Regel, welche man gewöhnlich gelten läfst, nur für einen Theil der Thermometerscale annähernd richtig ist, indem sich die Siedepunksdifferenzen nach unten vergröfsern und nach oben vermindern.

Die Gesellschaft möge den unbefriedigenden Zustand entschuldigen, in dem wir für den Augenblick diese Frage lassen müssen, wir sagen für den Augenblick, da es unsere Absicht ist, sobald als möglich zu diesem Gegenstande zurückzukehren. Wir hoffen namentlich weitere Belege für die Zusammensetzung der Nitrovaleriansäure zu gewinnen, da das Verhalten einer solchen Säure zu Reductionsmitteln eine Ausbeute interessanter

Resultate verspricht. In der That, sollte sich diese Säure — wie wir allen Grund haben anzunehmen — dem analogen Gliede der Benzoylreihe, der Nitrobenzoësäure, ähnlich verhalten, so würden wir auf diesem Wege in den Besitz der Carbobutylsäure gelangen, von welcher wir durch einen einzigen Schritt abwärts das Butylamin erreichen könnten *).

Zersetzung der Capronsäure mittelst des galvanischen Stromes.

Unter den verschiedenen Abkömmlingen der Reihe $C_nH_nO_4$ haben wenige so sehr das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen, als die Körper, welche Dr. Kolbe **) in der Zersetzung der Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure mittelst des electrischen Stromes erhalten hat. Bei der Zersetzung des Kalisalzes dieser Säuren erhielt derselbe unter anderen Producten :

Methyl	$C_2\ H_3$
Propyl	$C_6\ H_7$
Butyl (Valyl)	$C_8\ H_9$

die er als die Radicale des Methyl-, Propyl- und Butyl- (Valyl-) Alkohols betrachtet. Verschiedene analoge Körper Aethyl und Amyl sind in letzterer Zeit von Dr. Frankland ***) unter ganz anderen Verhältnissen, durch die Zersetzung von Verbindungen, welche der Alkoholreihe direct angehören, erhalten worden. Es war daher von Interesse, einen dieser bereits auf chemischem Wege erhaltenen Körper, ebenfalls durch die Einwirkung des electrischen Stromes

---

*) Benzoësäure $C_{14}\ H_6\ O_4$ — Valeriansäure $C_{10}\ H_{10}\ O_4$

Nitrobenzoësäure $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$ — Nitrovaleriansäure $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_9\\NO_4\end{matrix}\right\}O_4$

Carbanilsäure $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_4$ — Carbobutylsäure $C_{10}\left\{\begin{matrix}H_9\\NH_2\end{matrix}\right\}O_4$

Anilin $C_{12}\ H_7\ N$ — Butylamin (Petinin) $C_8\ H_{11}\ N$.

**) Chem. Soc. Mem. III, 378.

***) Chem. Soc. Qu. J. II. 262. — Chem. Soc. Qu. J. III, 30.

zu erzeugen. Zu diesem Ende haben wir diesem Processe die Capronsäure unterworfen, in deren Zersetzung wir die Bildung des Körpers $C_{10} H_{11}$, d. i. des Amyls erwarten durften, welches von Frankland bereits aus dem Jodamyl erhalten worden ist.

Wir bedienten uns bei dieser Zersetzung ganz desselben Apparates, den Dr. Kolbe in seiner Abhandlung beschrieben hat. Bei Anwendung von 6 Bunsen'schen Zink-Kohle-Elementen ging die Zersetzung einer concentrirten Lösung von capronsaurem Kali mit Leichtigkeit von Statten. Die Flüssigkeit trübte sich alsbald, in Folge der Entwicklung von Gasbläschen, während sich kleine Oeltropfen auf der Flüssigkeit sammelten, die sich allmälig zu einer öligen Schichte auf der Oberfläche der Flüssigkeit vereinigten.

Die entwickelten Gase waren vorzugsweise Kohlensäure und Wasserstoff, gemischt mit einem aromatisch riechenden Gase.

Das ölige Liquidum, mit der Pipette von der Flüssigkeit getrennt und der Destillation unterworfen, ging zwischen 125° und 160° vollständig über. Es war klar, dafs dieses Destillat — ähnlich wie das in der analogen Zersetzung der Valeriansäure erhaltene — ein Gemisch von verschiedenen Substanzen seyn mufste. Da wir aber nur eine kleine Quantität davon besafsen, so wurde es sogleich dem von Dr. Kolbe vorgeschlagenen Reinigungsprocesse unterworfen. Zu dem Ende destillirten wir das rohe Product mit einer alkoholischen Kalilösung, wobei in der Retorte ein Kalisalz zurückblieb, welches, mit einer Mineralsäure zersetzt, eine fette Säure lieferte. Obwohl wir diese Säure nicht analysirt haben, tragen wir kein Bedenken, sie für Capronsäure zu erklären, indem wir uns auf die gleichartige Bildung der Säuren sowohl in der Valerylreihe, wie Dr. Kolbe beobachtet hat, als auch in der Oenanthylreihe, wie wir sie durch eigene, weiter unten mitzutheilende Versuche constatirt haben, stützen.

Das Destillat, mit Wasser vom Alkohol befreit stellte, eine aromatische Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser war. Nach gehörigem Trocknen mit Chlorcalcium, der Destillation unterworfen, fing sie bei 150° an zu sieden; bei etwa 155° zeigte sie einen constanten Siedepunkt. Bei 160° war alles überdestillirt.

Die bei 155° übergegangene Flüssigkeit besafs alle Eigenschaften, welche Dr. Frankland dem aus dem Jodamyl dargestellten Amyl beilegt.

In der Verbrennung einer bei 155° aufgefangenen Probe wurden folgende Zahlen erhalten.

I. 0,1996 Grm. der Substanz gaben 0,6171 Grm. Kohlensäure *).

II. 0,2130 Grm. der Substanz gaben 0,6579 Grm. Kohlensäure und 0,3010 Grm. Wasserstoff.

Procentische Zusammensetzung :

	I.	II.
Kohlenstoff	84,32	84,23
Wasserstoff	—	15,70.

Diese Zahlen entsprechen der Formel :

$$C_{10}\ H_{11} \text{ oder } C_{20}\ H_{22},$$

wie sich aus folgender Zusammenstellung ergiebt :

		Theorie		Mittel der Versuche
10 Aeq.	Kohlenstoff	60	84,50	84,26
11 „	Wasserstoff	11	15,50	15,70
1 „	Amyl	71	100,00	99,96.

Diese Resultate lassen keinen Zweifel, dafs die Producte, welche einerseits bei der Zersetzung der Capronsäure und andererseits aus dem Jodamyl erhalten wurden, identisch sind. Hieraus läfst sich allgemein folgern, dafs die Einwirkung von Zink auf das Jodid eines Alkoholradicals $C_n\ H_{(n+1)}\ J$ und die

*) Der Wasserstoff ging verloren.

Electrolyse einer Säure $C_{(n+2)}$ $H_{(n+2)}$ O_4 die Bildung eines und desselben Körpers veranlassen.

Die Producte, die vor und nach dem Amyl übergehen, enthalten aufser diesem Körper noch andere Substanzen; wir sind indefs bis jetzt noch nicht im Besitz hinreichender Data, um ein klares Bild dieser Verbindungen zu gewinnen. Aus den analogen Beobachtungen Kolbe's in der Valerylreihe hätten wir erwarten sollen, in der ersten Fraction den Kohlenwasserstoff C_{10} H_{10} und Fuselöl zu erhalten, letzterer bei der Zersetzung des Aethers C_{10} H_{11}, C_{12} H_{11} O_4 mit Kali entstanden. Wir sind bis jetzt nicht im Stande gewesen, diese Frage mit Sicherheit zu entscheiden, wir bemerken nur, dafs wir die Gegenwart von Fuselöl in diesem Theile des Destillats nicht haben nachweisen können. Ueberdiefs ist die Gegenwart eines Aethers C_{10} H_{11}, C_{12} H_{11} O_4 in dem rohen Producte der Electrolyse nach unseren Versuchen keineswegs wahrscheinlich; dieser Aether würde nichts anderes als das von uns dargestellte capronsaure Amyloxyd seyn, welches bei 211° siedet, während das rohe Product der Zersetzung bei 180° vollkommen überdestillirt ist. Wir lassen jedoch diese Frage offen, und begnügen uns für den Augenblick dargethan zu haben, dafs die Hauptmetamorphose der Capronsäure und der Valeriansäure unter dem Einflusse des electrischen Stromes dieselbe ist.

Zersetzung der Oenanthylsäure mittelst des galvanischen Stromes.

Gelegentlich der Versuche über die Capronsäure haben wir auch die Oenanthylsäure in derselben Richtung untersucht.

Die Säure, deren wir uns zu unserem Versuch bedienten, war nach Tilley's *) Methode, durch Oxydation von Ricinusöl mit verdünnter Salpetersäure, dargestellt worden. Auf diesem Wege

*) Chem. Soc. Mem. I, 1.

kann man mit hinreichender Geduld eine beträchtliche Menge dieser Säure erhalten. Wir haben verschiedene andere Oxydationsmittel, Chromsäure, chromsaures Kali und Schwefelsäure, sowohl auf das Ricinusöl selbst, als auch auf daraus dargestelltes Oenanthal versucht; wir fanden uns aber immer veranlafst, zur Behandlung mittelst Salpetersäure zurückzukehren.

Die unreine Säure wurde zu wiederholten Malen gewaschen und zuletzt mit Wasser destillirt. Da sie durch Destillation ohne Wasser theilweise zersetzt wird, so zogen wir vor, uns von ihrer Reinheit durch die Analyse des Silbersalzes zu überzeugen.

0,2324 Grm. Silbersalz gaben 0,1052 Grm. Silber = 45,30 pC. Silber.

Die Theorie verlangt 45,56 pC.

Das Kalisalz wurde leicht durch Sättigung der Säure mit einer concentrirten Lösung kohlensauren Kalis erhalten. Es ist sehr löslich in Wasser, krystallisirt aber nicht.

Die die Zersetzung begleitenden Erscheinungen sind denen, welche bei der Capronsäure und Valeriansäure beobachtet wurden, ganz ähnlich, Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff, Ausscheidung einer Flüssigkeit, die sich an der Oberfläche sammelt und Bildung von einfach- und zweifachkohlensaurem Kali in der rückständigen Flüssigkeit.

Die erhaltene Flüssigkeit ward über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Sie siedete zwischen 130° und 230° und zeigte bei 190° eine Neigung zu einem constanten Siedepunkt. Gegen das Ende nahm die Flüssigkeit eine dunkle Farbe an und eine beträchtliche Menge Kohle blieb in der Retorte zurück. Die Trennung der verschiedenen Producte geschah durch Sieden mit einer alkoholischen Kalilösung gerade wie bei der Capronsäure.

Da wir jedoch diese Versuche in etwas gröfserem Maafsstab ausführten, so nahmen wir Gelegenheit, die Natur der Säure, die sich mit dem Kali verbindet, durch eine Zahl festzustellen.

Die Säure wurde daher mit Schwefelsäure abgeschieden, gewaschen mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

0,4965 Grm. Silbersalz gaben 0,2260 Grm. Silber = 45,51 pC. Silber.

Theorie 45,56 pC. Silber.

Diese Zahlen lassen Zweifel, dafs es wirklich Oenanthylsäure ist, die mit dem Kali zurückbleibt.

Das alkoholische Destillat, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet, siedet zwischen 170° und 210°; bei weitem die gröfste Quantität geht indefs bei 202° über. Bei der nächsten Destillation wurde das Thermometer bei 202° vollkommen stationär. Die ölartige, bei dieser Temperatur übergehende Flüssigkeit besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Aether. Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,2245 Grm. Substanz gaben 0,6940 Grm. Kohlensäure und 0,3160 Grm. Wasser.

II. 0,3345 Grm. Substanz gaben 0,0370 Grm. Kohlensäure und 0,4650 Grm. Wasser.

Procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	84,49	84,54
Wasserstoff	15,60	15,44.

Diese Zahlen entsprechen vollkommen der Formel:

$$C_{12}\ H_{13} \text{ oder } C_{24}\ H_{26},$$

wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Theorie		Mittel der Versuche
12 Aeq.	Kohlenstoff	72	84,70	84,52
13 „	Wasserstoff	13	15,30	15,52
1 „	Caproyl	85	100,00.	

Die Formel $C_{12}\ H_{13}$, welche denen des Butyls, Aethyls etc. homolog ist, stellt das Radical eines bis jetzt unbekannten

Alkohols C_{12} H_{14} O_2 dar, der zur Capronsäure in demselben Verhältnifs steht, wie Wein-Alkohol zur Essigsäure. Dieser Alkohol könnte Caproyl-Alkohol genannt werden und das zugehörige Radical Caproyl. Die Nomenclatur dieser Reihe ist indessen durch die Anhäufung ähnlicher Namen in der zweiten und zehnten Familie in arger Verwirrung. So Vieles auch das Umtaufen von chemischen Verbindungen gegen sich haben mag, so dürfte nichtsdestoweniger ein Vorschlag passenderer Namen für die Caprylsäure und Caprinsäure von den meisten Chemikern willkommen geheifsen werden.

Es würde uns eine grofse Freude gewesen seyn, das Verhalten des Caproyls gegen verschiedene Agentien näher studiren zu können, um so mehr, da die Ansichten der Chemiker hinsichtlich der sogenannten Radicale getheilt sind, indem Einige zweivolumige, Andere viervolumige Formeln dafür annehmen. Das Studium der Zersetzungsproducte des Caproyls hätte zur Entscheidung dieser Frage beitragen können, allein wir hatten leider keine hinreichende Menge Substanz, um diese Richtung der Untersuchung im Detail verfolgen zu können. Ueberdiefs zeigt das Caproyl nur wenige Neigung, zugängliche Producte zu liefern.

Wir erwähnen nur, dafs diese Substanz von Schwefelsäure nicht angegriffen wird und selbst mit ziemlich concentrirter Salpetersäure destillirt werden kann, ohne sich zu zersetzen. Nur durch wiederholte Destillation mit einer Mischung beider Säuren kann nach und nach eine theilweise, aber immer unvollkommene Oxydation bewerkstelligt werden. Nach wiederholter Destillation ward das Destillat mit Wasser gemischt, das oben aufschwimmende Oel mit der Pipette getrennt und mit Ammoniak versetzt, worin es sich nur theilweise löste. Aus dieser Lösung wurden, durch Zusatz einer Mineralsäure, ölige Tropfen abgeschieden, welche vollkommen den Geruch der Capronsäure besafsen.

Um genauere Anhaltspunkte zu gewinnen wurde der Rest

durch Aufsieden von Ammoniak befreit und in ein Silbersalz verwandelt, welches sich als gelblichweifse, krystallinische Masse abschied, die bei der Analyse folgende Resultate gab :

I. 0,2145 Grm. Silbersalz gaben 0,1055 Grm. Silber.

Die Analyse eines Silbersalzes von anderer Bereitung gab folgende Zahl :

II. 0,1486 Grm. Silbersalz gaben 0,0686 Grm. Silber.

Procente :

	I.	II.
Silber	49,13	46,16.

Der theoretische Procentgehalt an Silber im capronsauren Silberoxyd ist 48,65 und im nitrocapronsaurem Silberoxyd 40,30. Die erste Analyse zeigt einen Ueberschufs an Silber, wahrscheinlich in Folge theilweiser Reduction des Silbers während des Umkrystallisirens des schwer löslichen Salzes. Der Mindergehalt in der zweiten rührt wahrscheinlich daher, dafs das Salz etwas nitrocapronsaures Silber beigemischt enthielt, eine Annahme, welche durch die, während der Verbrennung, stattgehabte leichte Verpuffung, so wie auch durch eine analoge Beobachtung Dr. Kolbe's *) bei der Oxydation des Butyls (Valyls) bestärkt wird.

Wir bedauern, nicht im Stande zu seyn, der Gesellschaft schärfere Resultate vorlegen zu können und hoffen, dafs uns die besondere Schwierigkeit, das für diese Versuche nöthige Material in hinreichender Menge zu erhalten, entschuldigen möge. Wir haben allen Grund zu glauben, dafs die durch Oxydation des Caproyls sich bildende Säure wirklich Capronsäure ist.

Brom hat, selbst unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, kaum Einflufs auf das Caproyl.

Dagegen wirkt Chlor selbst im reflectirtem Lichte heftig auf das Caproyl ein; es entwickeln sich alsbald Dämpfe von

*) Chem. Soc. Qu. J. II, 163.

Chlorwasserstoffsäure in reiflicher Menge und das Caproyl verwandelt sich schnell in eine zähe Masse, welche sich beim Sieden unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure und Ausscheidung von Kohle zersetzt, mithin nicht für eine Analyse gereinigt werden konnte. Es gelang uns nicht, unter diesen Umständen eine directe Verbindung des Caproyls mit Chlor darzustellen.

Zum Schlusse wollen wir noch bemerken, dafs wir einige Versuche mit der Flüssigkeit angestellt haben, welche bei der Rectification des mit Alkohol behandelten rohen Productes, vor dem Caproyl übergegangen war. Diese Substanz, welche einen angenehmen Geruch und süfslichen Geschmack besitzt, zeigte nach wiederholter Destillation einen ziemlich constanten Siedepunkt bei 175°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,3220 Grm. der Substanz gaben 1,0070 Grm. Kohlensäure und 0,4225 Grm. Wasser.

Procentische Zusammensetzung :

		Theoretische Procente von $C_n H_n$
Kohlenstoff	85,29	85,72
Wasserstoff	14,57	14,28.

Diese Zahlen zeigen, dafs die fragliche Flüssigkeit ein Kohlenwasserstoff der Familie $C_n H_n$ ist. Der Kohlenstoffverlust und der kleine Ueberschufs an Wasserstoff rührt wahrscheinlich von der Gegenwart einer kleinen Menge Caproyls her.

Wir haben keine directen Data für den Werth von n in diesem speciellen Falle. Der Siedepunkt scheint der Formel $C_{24} H_{24}$ zu entsprechen.

Wir haben unter den Zersetzungsproducten der Oenanthylsäure weder den Kohlenwasserstoff $C_{12} H_{12}$ Caproylin (Oleylin), noch den Caproylalkohol angetroffen, deren Gegenwart aus den analogen Erscheinungen in der Valerylreihe er-

wartet werden konnte, wir wollen und können jedoch die Abwesenheit kleiner Quantitäten dieser Körper nicht mit Bestimmtheit behaupten. Die Frage, woher die Oenanthylsäure bei der Behandlung des rohen Products der Electrolyse mit alkoholischer Kalilösung stammt *), kann nur durch weitere Versuche entschieden werden.

Ein Punkt jedoch scheint festgestellt zu seyn, nämlich, dafs die Glieder der Reihe $C_n H_n O_4$ unter dem Einflusse des electrischen Stromes stets einen Kohlenwasserstoff liefern, welcher mit der nächsten Reihe in inniger Verbindung steht, während Kohlensäure und Wasserstoff sich ausscheiden. Allgemein ausgedrückt läfst sich diese Umbildung durch folgende Gleichung darstellen :

$$C_n H_n O_4 + HO = C_{(n-2)} H_{(n-1)} + HO + 2\,CO_2 + H.$$

Diese Gleichung zeigt, dafs die Ameisensäure in dieser Reaction nur Kohlensäure und Wasser liefern kann. Neben dieser Hauptmetamorphose scheinen sich verschiedene andere Umsetzungsprocesse zu vollenden, deren Wesen jedoch nicht hinlänglich

---

*) Die Erklärung, welche Kolbe von dieser eigenthümlichen Rückbildung der Säuren aus dem Producte ihrer Electrolyse gegeben hat, ist bekannt. Derselbe nimmt an, dafs sich in der Electrolyse einer Säure $C_n H_n O_4$ neben dem Radicale $C_{(n-2)} H_{(n-1)}$ und dem Kohlenwasserstoff $C_{(n-2)} H_{(n-2)}$ ein zusammengesetzter Aether ($C_{(n-2)} H_{(n-1)}$, $C_n H_{(n-1)} O_4$) bildet, welcher sich unter dem Einflufs alkoholischer Kalilösung nach Art der übrigen zusammengesetzten Aether zersetzt. Die von den Herren Brazier und Gofsleth in der Capronyl- und Oenanthylreihe erhaltenen Resultate sind der letzteren Annahme nur wenig günstig und es wirft sich die Frage auf, ob die Rückbildung der gedachten Säuren nicht vielmehr der Gegenwart eines Aldehydes $C_n H_n O_2$ in dem rohen Producte der Electrolyse zugeschrieben werden mufs. Eine weitere Fortsetzung obiger Versuche dürfte diese Frage entscheiden, welche bei den mannichfaltigen Verzweigungen der Aldehyde von einigem Interesse ist.

A. W. H.

ermittelt ist. Diese secundären Veränderungen zeigen überdiefs keineswegs die constante Form, welche die Hauptverwandlung characterisirt und scheinen sich wesentlich mit der Stellung der zersetzten Glieder im System zu verändern.

Schliefslich sey uns die Bemerkung erlaubt, dafs vorstehende Untersuchung in dem Laboratorium und unter der Leitung des Hrn. Prof. Hofmann in London ausgeführt wurden, dem wir für freundlichen Rath bei Anstellung der Versuche zu lebhaftem Dank verpflichtet sind.

Ueber die Amyloxydschwefelsäure und einige ihrer Salze;

von *Aug. Kekulé.*

Cahours *) hat vor einigen Jahren, bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Kartoffelfuselöl, die Bildung einer der Aetherschwefelsäure correspondirenden Amyloxydschwefelsäure beobachtet; er hat die Säure und einzelne ihrer Salze dargestellt und beschrieben. Veranlafst durch Hrn. Prof. Will habe ich in dessen Laboratorium einige von den Salzen dieser Säure dargestellt und analysirt.

Ich verschaffte mir eine, die Amyloxydschwefelsäure enthaltende Flüssigkeit, indem ich, nach der von Cahours angegebenen Methode, rectificirtes Kartoffelfuselöl mit gleich viel englischer Schwefelsäure vermischte. Die Mischung veranlafst lebhaftes Erhitzen, einen eigenthümlich ätherartigen, stark zum

*) Ann. de. Ch. et d. Ph. LXX, 81. Ann. der Chem. und Pharm. XXX, 268.

Husten reizenden Geruch und rothe Färbung, als deren Ursache wohl die von Gaulthier de Claubry *) und von Rieckher **) dargestellte und als Amyloxyd beschriebene Verbindung betrachtet werden kann, die sich nach diesen beiden Chemikern in Schwefelsäure mit rother Farbe löst. Die Amyloxydschwefelsäure bildet sich dabei ohne weitere Anwendung von Wärme, jedoch erst bei längerem Stehen; ihre vollständige Bildung kann daran erkannt werden, dafs die Flüssigkeit mit Wasser mischbar ist, was nicht stattfindet, wenn der Säure nicht Zeit genug zur Bildung gelassen, oder wenn nicht hinreichend Schwefelsäure angewandt wurde; ein Ueberschufs von Schwefelsäure wirkt nicht zersetzend auf die gebildete Säure ein.

Aus dieser rohen Amyloxydschwefelsäure können die Salze aller der Basen durch Neutralisation mit kohlensauren Salzen dargestellt werden, deren Verbindungen mit Kohlensäure und Schwefelsäure in Wasser unlöslich sind: das Baryt-, das Blei- und das Kalksalz. Durch Filtration kann das gelöste amyloxydschwefelsaure Salz vom unlöslichen schwefelsauren getrennt und durch Verdampfen krystallisirt erhalten werden. Die auf diese Art erhaltene Lösung enthält meist wenig einer ölartigen braunen Flüssigkeit, die sich beim Eindampfen gröfstentheils an den Wänden der Schale ansetzt und durch Filtriren durch ein genäfstes Filter vollständig entfernt werden kann; ist die Lösung dann noch nicht ganz farblos, so kann sie durch Schütteln mit Kohle entfärbt werden.

Rein erhalten wird die Amyloxydschwefelsäure aus dem Barytsalz durch Zusatz von Schwefelsäure, oder zweckmäfsiger aus dem Bleisalz, indem man das Blei durch Schwefelwasserstoff ausfällt. Man erhält so eine farblose wässerige Lösung der

*) Ann. der Chem. und Pharm. XLIV, 128.

**) Ann. der Chem. und Pharm. LXIV, 336.

Säure, die durch vorsichtiges Verdampfen concentrirter erhalten werden kann, wodurch sie die Consistenz eines schwachen Syrups erlangt.

Ich war nicht im Stande sie, wie Cahours, krystallisirt zu erhalten; beim Verdunstenlassen im Vacuum erhielt ich wohl von der aus dem Bleisalz dargestellten Säure wenig kleine Krystalle, die jedoch nicht aus Amyloxydschwefelsäure, sondern aus Gyps bestanden, da, wie ich später fand, das von mir angewandte kohlensaure Bleioxyd äufserst geringe Spuren von Kalk enthielt.

Die Amyloxydschwefelsäure ist farblos, sie schmeckt scharf sauer und färbt Lackmuspapier stark roth. Sie löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung auf und treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus.

Die Säure zersetzt sich sehr leicht; schon beim Stehen an der Luft, beim Erhitzen und im Vacuum, und zwar um so leichter, je concentrirter sie ist. Salpetersäure wirkt beim Erhitzen, Chlorgas schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend auf die wässerige Säure ein.

Die Amyloxydschwefelsäure bildet wie die Aetherschwefelsäure, mit Ausnahme eines basischen Bleisalzes, nur neutrale Salze, die meist krystallisirbar, alle in Wasser, meist in Alkohol, theilweise auch in Aether löslich sind. Man erhält sie durch Auflösen von Metalloxyden oder kohlensauren Salzen, das Zink und Eisenoxydulsalz durch Lösen des Metalls in der wässerigen Säure; einige erhält man zweckmäfsiger aus dem Kalksalz durch Zusatz eines kohlensauren, oder aus dem Barytsalz durch Versetzen mit schwefelsaurem Salz.

Sie haben alle einen mehr oder weniger bitteren Geschmack und fühlen sich fett und seifenartig an; die meisten enthalten Krystallwasser, das sie zum Theil schon an der Luft, meist im Vacuum, vollständig in warmer Luft verlieren, einige jedoch nicht ohne sich dabei theilweise zu zersetzen; wenige

sind in feuchter Luft zerfliefslich. Die meisten amyloxydschwefelsauren Salze zersetzen sich sowohl im krystallisirten Zustand, als in Lösung schon beim Stehen an der Luft, indem Amyloxydhydrat entweicht und ein schwefelsaures Salz zurückbleibt; Erwärmen befördert die Zersetzung, doch können die meisten durch Trocknen bei 100° vom Krystallwasser befreit werden, ohne sich zu zersetzen. Bei stärkerem Erhitzen entwickeln sie ein brennbares Gas und hinterlassen schwefelsaures Salz, das meist mit Kohle gemengt ist.

Um die Producte dieser Zersetzung genauer untersuchen zu können, wurde eine Quantität amyloxydschwefelsaurer Kalk der trocknen Destillation unterworfen. Zur Aufnahme der flüssigen Producte war eine mit Wasser abgekühlte Flasche vorgelegt, die gasförmigen wurden in einer Glasglocke aufgefangen. Ich nahm die Destillation unter Kohlenfeuer vor und erhielt die Hitze längere Zeit bei 100°, liefs sie aber später auf 150° steigen. Als das in der Mitte der Retorte befindliche Thermometer 100° zeigte, wurde das getrocknete Salz weich und entwickelte, während es sich allmälig schwärzte, ein brennbares Gas, dem viel schweflige Säure und etwas Kohlensäure beigemischt war, zu deren Entfernung ich das Gas durch Kalkmilch streichen liefs. Nachdem die Destillation eine Zeit lang fortgesetzt war und die Luft entwichen seyn konnte, fing ich das Gas über Wasser auf und erhielt eine auf dem Wasser schwimmende farblose Flüssigkeit, die an die Luft gebracht schnell verdunstete und mit leuchtender, stark rufsender Flamme brannte. In der Mitte der Destillation konnte durch auftropfenden Aether alles Gas in der Glocke verdichtet und das Niveau in gleicher Höhe gehalten werden, ein Beweis, dafs keins der auftretenden Producte der Beobachtung entging.

In der durch Wasser abgekühlten Vorlage sammelte sich Wasser (mit schwefliger Säure gesättigt) und eine auf diesem schwimmende gelbliche Flüssigkeit, die gegen Ende der Destil-

lation in gröfserer Menge auftrat, während das flüchtigere Product sich fortwährend verminderte. Bei noch stärkerer Hitze war das Destillat durch Schwefel getrübt, in der Röhre des Kühlapparats setzte sich Schwefel ab, während sich die Menge der Kohlensäure vermehrte. In der Retorte blieb schwefelsaurer Kalk zurück, gemengt mit viel Kohle.

Beide Producte dieser Destillation wurden zur Entfernung der schwefligen Säure wiederholt mit Wasser, dem etwas kohlensaures Natron zugesetzt war, geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das flüchtigere zeigte einen constanten Siedepunkt bei 42° C.; es war farblos und geschmacklos, leicht flüssig, viel leichter wie Wasser und leicht brennbar; es hatte einen schwach zwiebelartigen Geruch, der ihm selbst durch mehrmalige Rectification nicht entzogen werden konnte.

Ich stelle mit dem Resultate meiner Analyse die Analyse einer Substanz zusammen, die Balard *) als flüchtigstes Product der Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink erhielt und deren Siedepunkt er bei 39° fand.

I. 0,2074 Grm. gaben 0,2697 Aq. Die Bestimmung der CO_2 wurde durch einen Unfall unsicher.

II. 0,289 Grm. gaben 0,8852 CO_2 und 0,3827 Aq.

	berechnet	Balard		gefunden	
				I.	II.
C_{10}	85,7	84,6	83,7	—	83,5
H_{10}	14,3	—	14,7	14,4	14,7
	100,0		98,4		98,2.

Eine Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Dumas gab folgendes Resultat :

*) Journ. f. pract. Chem. XXXIV, 148.

Gewichtsüberschufs des mit Dampf gefüllten Ballons gegen den mit Luft gefüllten .	0,413 Grm.
Capacität des Ballons	329 CC.
Temperatur des Dampfs	62°
Beim Dampf gebliebene Luft	20,5 CC.
Temperatur der Luft	20,5° C.
Barometerstand	747,5 MM.
Spec. Gew.	2,4271
Balard fand nach der Methode von Gay-Lussac	2,68

Die Berechnung giebt :

$$C_{10}\quad 8{,}432$$
$$H_{10}\quad 1{,}372$$
$$\frac{9{,}808}{4.} = 2{,}45.$$

Es scheint nach diesen Resultaten der von mir erhaltenen Substanz die Formel $C_{10} H_{10}$ zuzukommen, sie scheint identisch zu seyn mit dem von Balard dargestellten flüchtigsten Product der Destillation des Amylalkohols mit Chlorzink, für welches derselbe den Namen *Amylen* gewählt; beide Substanzen scheinen indessen nicht ganz rein zu seyn, der von mir dargestellten ist, wie ich glaube, eine geringe Menge einer schwefelhaltigen Verbindung beigemischt, die den Verlust bei der Analyse und den dem reinen Amylen nicht zukommenden zwiebelartigen Geruch veranlafst.

Das weniger flüchtige Product der Zersetzung des amyloxydschwefelsauren Kalks durch Hitze zeigte bei der Rectification keinen constanten Siedepunkt. Das farblose Destillat besafs einen dem Mercaptan ähnlichen, wiewohl schwächeren, Geruch; bei 180° färbte sich das Uebergehende gelblich, der Rückstand wurde braun und es entstanden weifse Nebel, die schweflige Säure enthielten. Das Destillat wurde mehrmals

fractionirt rectificirt, wobei sich immer ein Theil zersetzte, und das zwischen 165°—175° übergegangene analysirt:

Es gaben 0,3767 Grm. 1,0215 Grm. CO_2 und 0,4589 Aq.

	berechnet	gefunden	atomistisches Verhältnifs
C_{10}	75,95	73,96	10,99
H_{11}	13,92	13,54	10
O	10,13	12,5	1,26
	100,00	100,00.	

Resultate, die mit der Zusammensetzung des *Amyläthers* ziemlich übereinstimmen; da in der mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali zersetzten Substanz Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte, die jedoch der geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt wurde, scheint es wahrscheinlich, dafs Beimischung einer schwefelhaltigen Substanz den Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff und den mercaptanähnlichen Geruch veranlafst. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht zersetzend auf die Substanz ein, sie ertheilt ihr aber eine schön purpurrothe Farbe (bei rauchender Salpetersäure ist die Farbe mehr gelbroth); durch Schütteln mit Wasser scheidet sich die Flüssigkeit wieder farblos ab. Mit concentrirter Schwefelsäure mischt sie sich, es entsteht eine schön rothgefärbte Flüssigkeit von Syrupconsistenz, die im Wasser zu Boden sinkt, aus der aber durch Schütteln mit Wasser das Oel wieder farblos abgeschieden wird. Zusatz von Salpetersäure zu dieser Mischung veranlafst plötzliche und sehr lebhafte Zersetzung.

Ich erwähne hier verschiedene Körper von gleicher Zusammensetzung und theilweise gleichen Eigenschaften, mit denen die eben beschriebene Substanz vielleicht identisch ist und die von den Entdeckern mit dem Namen *Amyläther* bezeichnet wurden, die aber alle dem zu hohen Siedepunkt nach zum Amylalkohol wohl in anderm Verhältnifs stehen, wie der

Aether zum Weinalkohol. Gaulthier de Glaubry *) erhielt durch Destillation von Schwefelsäure mit Fuselöl aus Runkelrübenmelasse, neben drei andern Verbindungen, eine, die bei 170° siedet und deren Zusammensetzung der Formel $C_{10} H_{11} O$ entspricht. Eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung erhielt Rieckher**), indem er Schwefelsäure mit Fuselöl destillirte, das Destillat mit Schwefelsäure vermischte, das unlösliche oben wegnahm, den löslichen Theil entsäuerte und fractionirt rectificirte, bei 175°—183°. Beide Chemiker haben an dem auf die angegebene Weise dargestellten Amyläther die Eigenschaft beobachtet, sich in Schwefelsäure mit rother Farbe zu lösen, die auch das von mir erhaltene Product zeigt. Gleiche Zusammensetzung zeigt auch der von Balard ***) durch Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Chlorwasserstoffamyläther erhaltene Amyläther, dessen Siedepunkt übrigens viel niedriger beobachtet wurde (111—112°).

Wenn die angegebenen Resultate auch nicht gestatten, die Zersetzung der amyloxydschwefelsauren Salze durch Hitze in Formeln darstellen, so reichen sie doch wohl hin, sich ein allgemeines Bild der Zersetzung zu machen. Ein Theil des Amyloxyds geht als solches über, ein Theil spaltet sich in Amylen und Wasser, ein dritter Theil zerfällt vollständig in Wasser, Kohlensäure und Kohle, ein vierter Theil endlich bildet mit Schwefel aus der Schwefelsäure eine schwefelhaltige Verbindung, die der geringen Menge wegen nicht isolirt werden konnte. Die Schwefelsäure bleibt zur Hälfte mit dem Kalk zurück; die andere Hälfte entweicht als schweflige Säure, Schwefel oder in einer organischen Verbindung, indem sie

*) Ann. der Chem. und Pharm. XLIV, 128.

**) Ebendaselbst LXIV, 336.

***) Ebendaselbst LII 311.

ihren Sauerstoff zur Bildung von Wasser und von Kohlensäure hergiebt.

Durch Fällung des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak und durch Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbad erhielt ich *amyloxydschwefelsaures Ammoniak* als weifse warzige Krystallmasse, bei freiwilligem Verdunsten als weifse Krystallschuppen, die unangenehm bitter schmecken, sich seifenartig anfühlen und in feuchter Luft etwas zerfliefsen. Es verliert weder im Vacuum noch beim Erhitzen bis 100° an Gewicht, bei 140° fängt es an sich zu zersetzen und verbrennt mit Hinterlassung von Kohle. In Wasser löst es sich äufserst leicht, in Alkohol schwerer, nicht in Aether. Wird es in feinzertheiltem Zustand auf Wasser geworfen, so zeigt es die bei der Lösung verschiedener Körper beobachteten Bewegungserscheinungen in hohem Grad.

0,3597 Grm. des zwischen Papier getrockneten Salzes gaben 0,429 CO_2 und 0,2696 HO.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	32,43	32,36
H_{12}	15	8,11	8,33
O_2	16	8,65	—
2 SO_3	80	43,24	—
N	14	7,57	—
	185	100,00	

was ziemlich genau der Formel $(C_{10} H_{11} O, SO_3) SO_3 + NH_4 O$ entspricht.

Amyloxydschwefelsaures Kali wurde erhalten aus dem Kalksalz und kohlensaurem Kali, beim Eindampfen als weifse warzige Masse, bei freiwilligem Verdunsten als schöne seidenglänzende, zu Warzen gruppirte Nadeln; einmal erhielt ich beim Verdunsten im Vacuum eine leichte blumenkohlähnliche Masse, die sich bei längerem Stehen wieder in Nadeln umsetzte.

Es fühlt sich seifenartig an, schmeckt bitter; löst sich leicht

in Wasser und wasserhaltigem Spiritus; in Alkohol schwerer, aus heifs gesättigter alkoholischer Lösung scheidet sich beim Erkalten der gröfste Theil des Salzes in äufserst feinen verwirrten Nadeln aus; in Aether ist es unlöslich, verwandelt sich aber beim Schütteln mit Aether in einen Brei von Schuppen, aus dem sich bei längerem Stehen feine amianthglänzende Nadeln bilden. In Ammoniak löst es sich und bleibt beim Verdunsten desselben unverändert zurück.

An der Luft werden die Krystallnadeln erst matt unter Verlust von Wasser, später bräunen sie sich etwas, riechen nach Fuselöl und enthalten viel freie Schwefelsäure. Sie verbrennen an der Luft leicht, mit leuchtender, unten violett gefärbter Flamme. Im luftleeren Raum und beim Erhitzen bei 100° verliert das Salz 4 pC. (= 1 Atom Wasser), ohne sich weiter zu zersetzen; bei 170° bläht es sich stark auf, schmilzt und zersetzt sich mit Hinterlassung einer schwarzen schaumigen Masse, aus der durch Glühen alle Kohle entfernt werden kann.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Salzes gab von 0,9612 Grm. 3,4065 Grm. SO_3 KO.

	berechnet		Cahours	gefunden
SO_3 KO	87,2	42,30	42,21	42,39
SO_3	40	19,39	—	—
$C_{10} H_{11} O$	79	38,31	—	—
	206	100,00.		

Die Analyse des nur zwischen Papier getrockneten Salzes gab folgende Resultate :

I. 0,2377 Grm. der blumenkohlförmigen Krystalle hinterliefsen 0,0969 Grm. SO_3 KO.

II. 0,3731 Grm. der nadelförmigen 0,1515 Grm. SO_3 KO.

I. 0,482 Grm. verloren im Vacuum 0,0183 Grm.

II. 0,514 Grm. verloren bei 100° 0,0215 Grm.

Es ergiebt sich daraus für das krystallisirte Salz die Formel: $(C_{10} H_{11} O, SO_3) SO_3 + KO + aq.$

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
SO_3 KO	87,2	40,52	40,77	40,60
SO_3	40	18,59	—	—
$C_{10}H_{11}O$	79	36,71	—	—
Wasser	9	4,18	3,8	4,18
	215,2	100,00.		

Auf dieselbe Weise wie das Kalisalz stellte ich *amyloxydschwefelsaures Natron* dar, das mit diesem viele Aehnlichkeit zeigt. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung erhält man es als farblose Warzen, die mit kleinen Krystallen bedeckt sind; beim Eindampfen als weifse warzige Masse. Es fühlt sich seifenartig an, schmeckt bitter, löst sich leicht in Wasser, in heifsem in jeder Menge. Aus heifs gesättigter alkoholischer Lösung scheidet es sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen aus, die sich nach und nach in strahlig gruppirte platte Nadeln verwandeln. Gegen Aether verhält es sich wie das Kalisalz, es schiefst daraus in glänzenden Krystallblättchen an. Beim Erhitzen wird es bei etwa 35° weich, bläht sich auf und wird weifs, indem es Wasser verliert, bei 145° fängt es an sich zu zersetzen, das wasserhaltige nach vorherigem Schmelzen, das getrocknete ohne Schmelzen.

I. 0,4099 Grm. des zwischen Papier getrockneten Salzes hinterliefsen 0,1345 Grm. SO_3 NaO.

II. 0,2193 Grm. des zwischen Papier getrockneten Salzes hinterliefsen 0,0720 Grm. SO_3 NaO.

I. 0,3568 Grm. verloren im Vacuum 0,0435 Grm.

II. 2,585 Grm. verloren bei 100° 0,315 Grm.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$C_{10}H_{11}O$	79	36,36	—	—
SO_3	40	18,41	—	—
SO_3 NaO	71,3	32,81	32,81	32,83
3 aq.	27	12,42	12,2	12,19
	217,3	100,00.		

wonach für das krystallisirte Salz die Formel:

$$(C_{10} H_{11} O, SO_3) + NaO + 3 aq.$$

angenommen werden kann.

Amyloxydschwefelsaurer Baryt.

Dieses Salz wurde aus dem Gemisch von Fuselöl mit Schwefelsäure durch Zusatz von kohlensaurem Baryt dargestellt. Das Filtrat ist meistens farblos, sollte es schwach gefärbt seyn, so reicht Schütteln mit Kohle hin es zu entfärben. Durch Eindampfen erhält man es als aus perlmutterglänzenden Krystallblättchen bestehende Warzen; durch freiwilliges Verdunsten, besonders bei mehrmaligem Umkrystallisiren, als grofse durchsichtige, platte rhombische Tafeln. Die Lösung wittert beim Krystallisiren stark aus. Die Krystalle sind biegsam, seifenartig, bitter und verwittern leicht in trockner Luft. Bei 95° fängt das Salz an sich unter Schwärzung zu zersetzen, das getrocknete ohne vorher zu schmelzen. Beim längerem Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz und es fällt SO_3 BaO aus.

Die Analyse des zwischen Papier getrockneten Salzes gab von 0,6488 Grm. 0,2979 Grm. SO_3 BaO. Cahours fand in 1,163—0,530 und in 0,775 0,351 Grm. SO_3 BaO.

0,195 Grm. verloren im Vacuum 0,013 Grm.

	berechnet		gefunden	Cahours	
$C_{10}H_{11}O, SO_3$	119	46,91	—	—	—
BaO, SO_3	116,7	45,99	45,93	45,57	45,29
2 aq.	18	7,00	6,66	—	—
	253,7	100,00			

was die von Cahours angenommene Formel bestätigt.

Amyloxydschwefelsaurer Strontian,

$(C_{10}H_{11}O, SO_3) SO_3 + SrO + 2$ aq. wurde erhalten durch Auflösen von kohlensaurem Strontian in wässeriger Säure und

Verdunsten, als weifse krystallinische Warzen, die sich an der Luft zersetzen und bräunen; sie sind in Wasser und wasserhaltigem Weingeist leicht, in Alkohol schwer löslich, unlöslich in Aether.

0,6052 Grm. gaben 0,241 Grm. SO_3 SrO.

		berechnet		gefunden
SrO, SO_3	92	40,18		39,82
$C_{10}H_{11}O$, SO_3	119	51,97		—
2 aq.	18	7,85		—
	229	100,00.		

Amyloxydschwefelsaurer Kalk.

Es wurde dieses Salz dargestellt aus dem Gemenge von Fuselöl mit Schwefelsäure durch Neutralisation mit Kreide, oder, um zu heftiges Aufbrausen zu vermeiden, durch Zusatz von Aetzkalk bis nahe zur Neutralisation und dann von Kreide; Ueberschufs von Aetzkalk ist bei der Darstellung zu vermeiden. Auf welche Weise das Filtrat von den aufschwimmenden Oeltropfen befreit und farblos erhalten werden kann, ist oben angegeben worden; vom Gyps läfst es sich durch Eindampfen und Filtriren in der Hitze beinahe, durch Zusatz von Alkohol vollständig befreien. Durch Eindampfen erhält man das Salz als weifse warzenförmige Masse; durch freiwilliges Verdunsten in kleinen farblosen, zu Warzen gruppirten Krystallen. Die Lösung wittert beim Verdunsten stark aus; die Krystalle verwittern leicht in trockner Luft, sie schmecken unangenehm bitter und fühlen sich seifenartig fett an. Sie sind leicht löslich in Wasser, in heifsem mehr wie in kaltem, so dafs eine heifsgesättigte wässerige Lösung beim Erkalten erstarrt. In Alkohol sind sie ebenfalls löslich, in heifsem nur wenig mehr wie in kaltem; in Aether sind sie nicht löslich. — Es zersetzt sich beim Stehen an der Luft, es riecht dabei nach Fusel und löst sich des gebildeten Gypses wegen nicht mehr vollständig in

Wasser auf. Bei langanhaltendem Erhitzen bei 100° wird es etwas zersetzt.

I. 0,647 Grm. Salz gaben 0,2116 Grm. SO_3, CaO.

II. 0,6567 Grm. Salz gaben 0,2179 Grm. SO_3, CaO.

I. 0,5197 Grm. verloren im Vacuum 0,0426 Grm.

II. 0,65 Grm. verloren im Vacuum 0,058 Grm.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$C_{10}H_{11}O, SO_3$	119	58,05	—	—
CaO, SO_3	68	33,17	32,7	33,18
2 aq.	18	8,78	8,2	8,9
	205	100,00.		

Woraus sich für das krystallisirte Salz die Formel $(C_{10}H_{11}O, SO_3)\ SO_3 + CaO + 2$ aq. ergiebt; Cahours fand in dem ebenfalls zwischen Papier getrockneten Salz 34,65 pC. SO_3 CaO und berechnet daraus die Formel $(C_{10}H_{11}O, SO_3)\ SO_3 + CaO +$ aq.

Amyloxydschwefelsaure Magnesia.

Erhalten durch Lösen von kohlensaurer Bittererde in wässeriger Säure, bei freiwilligem Verdunsten, als grofse wasserhelle, länglich rhombische Plättchen von schönem Perlmutterglanz. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

I. 0,4285 Grm. gaben 0,1209 Grm. SO_3, MgO.

II. 0,2899 Grm. gaben 0,0817 Grm. SO_3, MgO.

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
$C_{10}H_{11}O, SO_3$	119	55,17	—	—
MgO, SO_3	60,7	28,14	28,21	28,18
4 aq.	36	16,69	—	—
	215,7	100,00.		

Das krystallisirte Salz enthält demnach 4 Aeq. Wasser, die ihm nur schwer vollständig entzogen werden können.

Amyloxydschwefelsaure Thonerde.

Durch Lösen von Thonerdehydrat in der wässerigen Säure erhielt ich eine farblose Flüssigkeit von saurer Reaction, die im Vacuum über Vitriolöl eine gallertartige Masse lieferte, von unangenehm bitterem Geschmack, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Masse ist in feuchter Luft sehr zerfliefslich und zersetzt sich schnell beim Stehen an der Luft.

Amyloxydschwefelsaures Manganoxydul.

Durch Lösen von kohlensaurem Manganoxydul in der wässerigen Säure wurde eine blafsrothe Lösung erhalten, die im Vacuum fast farblose platte durchsichtige Krystalle lieferte, deren Analyse folgendes Resultat gab : 0,3507 Grm. gaben 0,115 Grm. SO_3, MnO.

	berechnet		gefunden
$C_{10}H_{11}O, SO_3$	119	51,51	—
MnO, SO_3	76	32,90	32,82
4 aq.	36	15,59	—
	231	100,00.	

Sie lösen sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Das krystallisirte Salz zersetzt sich an der Luft nicht, aus einer Lösung dagegen, die lange der Luft ausgesetzt war, bilden sich bräunliche Warzen, die viel durch Chlorbarium nachweisbare Schwefelsäure enthalten.

Amyloxydschwefelsaures Zinkoxyd.

Kann durch Auflösen von Zink oder kohlensaurem Zinkoxyd in wässeriger Säure erhalten werden. Perlmutterglänzende, dem Barytsalz ähnliche, theilweise zu Warzen gruppirte Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol lösen und bei 110° zersetzen.

0,6162 Grm. des zwischen Papier getrockneten Salzes gaben 0,1122 Grm. ZnO.

0,4484 Grm. verloren im Vacuum 0,0381 Grm.

		berechnet	gefunden
$C_{10}H_{11}O$	79	36,41	—
2 SO_3	80	36,87	—
ZnO	40	18,43	18,50
2 aq.	18	8,29	8,49
	217	100,00.	

Amyloxydschwefelsaures Bleioxyd.

Ganz analog der Aetherschwefelsäure ist die Amylschwefelsäure fähig, mit Bleioxyd zwei Salze zu bilden, von denen das eine leicht dargestellt wird, indem man die rohe Säure mit Bleiweifs sättigt, die sauer reagirende Flüssigkeit vorsichtig eindampft und über Schwefelsäure verdunstet. Man erhält auf diese Weise kleine farblose, zu Warzen gruppirte Krystalle, die sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen; die einen eigenthümlich bitter süfsen Geschmack besitzen und sich beim Stehen an der Luft langsam, leicht beim Kochen der Lösung zersetzen.

0,8032 Grm. gaben 0,441 Grm. SO_3 PbO.

		berechnet	gefunden
$C_{10}H_{11}O$, SO_3	119	42,50	—
PbO, SO_3	152	54,28	54,91
1 aq.	9	3,22	—
	280	100,00	

was der von Cahours angegebenen Formel (C_{10} H_{11} O, SO_3) SO_3 + PbO + aq. entspricht.

Wird die Lösung dieses Salzes oder wässerige Amyloxydschwefelsäure mit Bleioxyd digerirt, so entsteht eine farblose neutrale Flüssigkeit, aus der sich kleine Krystalle absetzen, die auf 1 Aequivalent Amyloxyd 2 Aequivalente Bleioxyd enthalten; bei raschem Eindampfen der Lösung erhält man eine farblose zähe Masse. Die Lösung des Salzes bedeckt sich, indem sie aus der Luft Kohlensäure anzieht, mit einer Haut von kohlen-

saurem Bleioxyd und geht allmälig in einfach amyloxydschwefelsaures Bleioxyd über.

Amyloxydschwefelsaures Eisenoxydul.

Die wässerige Säure löst metallisches Eisen auf unter Entwicklung von Wasserstoffgas; man erhält eine blafsgrün gefärbte Flüssigkeit, die Eisenoxydul enthält, sauer reagirt und süfslich bitter schmeckt. Beim Eindampfen scheidet sich ein Theil des Eisens als Oxyd in braunen Flocken aus, zuletzt erhält man kleine blafsgrüne Krystallkörner, die sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen (in letzterem mit grüner Farbe) und die sich an der Luft schnell gelb färben und zersetzen, indem Eisenoxyd gebildet wird.

Amyloxydschwefelsaures Eisenoxyd.

Durch Auflösen von Eisenoxydhydrat in der wässerigen Säure wurde eine gelbe Flüssigkeit erhalten, die beim Verdampfen kleine gelbe, zerfliefsliche und leicht zersetzbare Krystallkörner lieferte.

Amyloxydschwefelsaures Nickeloxydul.

Durch Auflösen von Nickeloxydulhydrat in der wässerigen Säure dargestellt. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum schön grüne, zu Warzen gruppirte, längliche Krystallblättchen, die in feuchter Luft zerfliefsen, sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen.

0,2463 Grm. gaben 0,0424 Grm. NiO.

	berechnet		gefunden
$C_{10} H_{11} O$	79	36,81	—
2 SO_3	80	37,28	—
NiO	37,6	17,52	17,2
2 aq.	18	8,39	—
	214,6	100,00.	

Amyloxydschwefelsaures Kupferoxyd.

Durch Verdunstenlassen über Vitriolöl bildeten sich in der durch Lösen von kohlensaurem Kupferoxyd in der wässerigen Säure erhaltenen blauen Flüssigkeit grofse längliche, platte Tafeln von blafs blauer Farbe. Leicht löslich in Wasser und wasserhaltigem Weingeist, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren selbst bei längerem Stehen im Vacuum nur sehr wenig an Gewicht.

0,304 Grm. gaben 0,0517 Grm. CuO.

	berechnet		gefunden
C_{10} H_{11} O	79	33,62	—
2 SO_3	80	34,04	—
CuO	40	17,02	17,00
4 aq.	36	15,32	—
	235	100,00.	

Amyloxydschwefelsaures Silberoxyd.

Die Lösung von Silberoxyd in wässeriger Säure scheidet beim Eindampfen etwas Silberoxyd aus; beim Verdunsten schiefst das Salz als kleine farblose, zu Warzen gruppirte Schuppen an, die sich an der Luft schwärzen und in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether lösen. Die Krystalle sowohl als eine Lösung zersetzen sich bei längerem Stehen an der Luft.

1,0297 Grm. im Vacuum getrocknetes Salz gaben 0,405 Grm. Ag.

	berechnet		gefunden
C_{10} H_{11} O	79	28,73	—
2 SO_3	80	29,09	—
O	8	2,91	—
Ag	108	39,27	39,33
	273	100,00.	

Amyloxydschwefelsaures Quecksilberoxyd.

Durch Lösen von Quecksilberoxyd in wässeriger Säure wurde eine gelbe Lösung erhalten, die beim Verdunsten im Vacuum schön dunkelgelbe, zu Warzen gruppirte Krystalle lieferte, die an feuchter Luft zerfliefsen und sich bei längerem Stehen an der Luft zersetzen; sie schmecken äufserst scharf bitter und fühlen sich seifenartig klebrig an.

0,648 Grm. zwischen Papier getrocknetes Salz gaben 0,263 Grm. HgS.

	berechnet		gefunden
$C_{10}\ H_{11}\ O$	79	27,72	—
2 SO_3	80	28,07	—
HgO	108	37,89	37,8
2 aq.	18	6,32	—
	285	100,00.	

Ueber Asparaginsäure aus Aepfelsäure;

von Dr. *Julius Wolff.*

Schon Piria *) hat das Asparigin als das Amid und die Asparaginsäure als die Aminsäure der Aepfelsäure erkannt. In neuerer Zeit hat Dessaignes **) angegeben, die Asparaginsäure aus Aepfelsäure durch Erhitzen des sauren Ammoniaksalzes dargestellt zu haben, ohne jedoch analytische Data zur Bestätigung seiner Untersuchung beizufügen. — Auf Anrathen und unter der Leitung des Hrn. Prof. Liebig, habe ich im

*) Annal. de et Chim. de Phys. 3me sér. T. XXII, 160. Auszug aus dem Journ. Il Cimento (1846).

**) Comp. rend.

hiesigen Laboratorium die weitere Ausführung dieser Arbeit unternommen.

Das Material verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Liebig; es war roher äpfelsaurer Kalk, wie er bei der Bereitung der Aepfelsäure aus Vogelbeersaft gewonnen wird. Man verwandelt ihn durch verdünnte Salpetersäure in saures Salz und stellt aus diesem durch oxalsaures Ammoniak das Ammoniaksalz dar.

Da bei einem Ueberschufs von Oxalsäure leicht bei der spätern Behandlung hätte Oxaminsäure entstehen können, so wurde ein geringer Ueberschufs von Kalk vorgezogen. — Ich befolgte zur Darstellung der Asparaginsäure zuerst genau die Methode von Dessaignes. Das saure äpfelsäure Ammoniak wird in kleinen Portionen einer constanten Temperatur von 170—190 Graden im Oelbade ausgesetzt, bis sich keine Wasserdämpfe mehr entwickeln, die geschmolzene Masse verändert ihre helle Farbe sehr leicht in eine dunkelrothe, wenn die Temperatur zu hoch steigt, und verstopft leicht den Hals der Gefäfse, wenn die Wasserentwickelung zu heftig ist. Es entweicht wenig Ammoniak. Die röthlich weifse Masse wird nun mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis sie weifs geworden und an das Wasser nichts mehr abgiebt. In diesem Waschwasser löst sich ein Körper, der sich beim Erkalten als ein feines Pulver daraus abscheidet, welches in der Flüssigkeit suspendirt bleibt, durch Zusatz von Säure aber sogleich gefällt werden kann. Es wurde mehrmals in Wasser gelöst, mit Säure niedergeschlagen, ausgewaschen und dann der Analyse unterworfen :

0,216 Grm. Substanz gaben 0,397 Grm. Kohlensäure und 0,080 Grm. Wasser.

0,208 Grm. Substanz gaben 0,405 Grm. Platinsalmiak.

In Procenten ausgedrückt erhält man :

Kohlenstoff	50,1
Wasserstoff	4,1
Stickstoff	12,2
Sauerstoff	33,6.

Die Substanz war offenbar nicht rein, man sieht aber deutlich, dafs mehr Wasser ausgetreten ist, als die Bildung der Asparaginsäure erfordert; es scheint also eine den Imiden (sauren Ammoniaksalzen weniger 4 Aeq. Wasser) entsprechende Verbindung zu seyn. Die Formel:

$$\underbrace{C_8\ H_4\ O_8}_{\text{Aepfelsäure}} + NH_3 - 4\ HO = C_8\ H_5\ NO_4$$

verlangt 49,5 C; 3,1 H und 14,4 N.

Die ausgewaschene Masse wird nun mit Salzsäure oder Salpetersäure längere Zeit gekocht, worin sie sich löst. Bei Anwendung von Salpetersäure findet keine Oxydation statt, man bedarf davon ziemlich viel, weil sie in die Verbindung eintritt und kann nicht ein Theil derselben durch längeres Kochen ersetzt werden. Wenn die Lösung auf Zusatz von Wasser nicht mehr getrübt wird, so dampft man das Ganze im Wasserbade bis zur Trockne ab, was wegen der Hartnäckigkeit, mit welcher die Salpetersäure zurückgehalten wird, oft sehr lange währt; es kommt aber sehr darauf an sie vollständig zu verjagen, weil sonst der Rückstand anstatt zu krystallisiren, immer eine gummiartige Masse bildet. Dieser Rückstand, der in Wasser sehr leicht löslich ist, enthält noch die angewandte Mineralsäure chemisch gebunden; man neutralisirt defshalb die Hälfte davon mit Ammoniak und setzt die andere Hälfte wieder zu, worauf die Säure krystallisirt, was man besonders durch Zusatz von Alkohol beschleunigen kann. — Man kann auch die in Säure gelöste und zur Trockne abgedampfte Verbindung mit Kalk neutralisiren, und den asparaginsauren Kalk mit Alkohol fällen, in welchem der salpetersaure gelöst bleibt und dann das Kalksalz mit Oxalsäure zersetzen.

Die auf die eine oder die andere Weise dargestellte Säure ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol noch etwas schwerer. Ihre Salze sind gröfstentheils in Wasser löslich. Das Kalk- und Barytsalz krystallisiren nicht, sondern bilden

abgedampft eine gummiartige Masse, welche beim Erhitzen über 100° spröde wird und zerspringt. Mit Kupferlösung giebt das Ammoniaksalz der Säure einen bläulich weifsen Niederschlag. Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniaksalz und salpetersaurem Silber erhalten, ist in Wasser wenig, in überschüssigem Ammoniak aber sehr leicht löslich. Ist die Säure nicht ganz rein, so erhält man schon auf blofsen Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der die Verunreinigungen enthält, durch Filtration und Fällen mit Ammoniak erhält man alsdann das Silbersalz ganz rein. Es kann bei 100° getrocknet werden, fängt aber schon bei 120° an sich zu schwärzen, ohne jedoch bemerklich an Gewicht abzunehmen.

Characteristisch ist die Reaction der Säure mit Salpeter- oder Salzsäure gänzlich zur Trockne abgedampft, eine in Wasser sehr leicht lösliche Verbindung einzugehen, welche die angewandte Mineralsäure in chemischer Verbindung enthält.

Alle diese Reactionen deuten auf die Identität dieser Substanz und der Asparaginsäure, welche die nachfolgenden Analysen vollkommen bestätigen.

Die Asparaginsäure wurde im lufttrocknen Zustande mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer verbrannt. Die Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Varrentrapp und Will ausgeführt.

0,294 Grm. Asparaginsäure gaben 0,390 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

0,195 Grm. Asparaginsäure gaben 0,031 Grm. Platinsalmiak.

		berechnet		gefunden
Kohlenstoff	8	48	36,1	36,2
Wasserstoff	7	7	5,3	5,6
Stickstoff	1	14	10,5	10,0
Sauerstoff	8	64	48,1	48,2
		133	100,0.	

Das Barytsalz wurde durch Erhitzen von Asparaginsäure mit kohlensaurem Baryt, Abfiltriren und Eindampfen zur Trockne dargestellt. Die Temperatur des Wasserbades war nicht hinreichend, es wurde defshalb bei 120° im Luftbad getrocknet.

0,364 Grm. Substanz gaben 0,208 Grm. schwefelsauren Baryt, was in 100 Theilen 37,6 Theilen Baryt entspricht. Die Formel $C_8 H_6 NO_7$, BaO verlangt 37,9 pC.

Das Ammoniaksalz mit überschüssigem salpetersaurem Silber gefällt, mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° getrocknet gab folgende Resultate :

1) 0,169 Grm. Substanz lieferte 0,104 Grm. Silber = 61,6 pC.

2) 0,200 Grm. Substanz lieferte 0,124 Grm. Silber = 62,0 pC.

was mit der von Liebig aufgestellten Formel des zweibasischen Silbersalzes $C_8 H_5 NO_6$, 2 AgO übereinstimmt. Dieselbe verlangt 61,7 pC. Silber.

Ueber das Styracin;

von Dr. *Julius Wolff*.

Das Styracin aus dem flüssigen Storax, welches in letzter Zeit wieder der Gegenstand interessanter Untersuchungen geworden ist, wurde bekanntlich von E. Simon *) isolirt und in Zimmtsäure und einen flüchtigen Körper zerlegt, dem er den Namen *Styracon* beilegte und der nachher von Marchand analysirt wurde. Toel **), welcher denselben Gegenstand

*) Diese Annalen XXXI, 265.

**) Ebendaselbst LXX, 1.

untersuchte, erhielt bei der Analyse Resultate, welche von denen Marchand's einigermafsen abweichen. Er betrachtete das Styracin als eine den natürlichen Fetten analoge Verbindung und fand, dafs der flüchtige, durch Einwirkung von Kalilauge auf Styracin entstehende Körper, den er *Styron* nannte, krystallisirbar sey. Strecker *) machte darauf aufmerksam, dafs das Styron, für welches er eine andere Formel aufstellte, zu der Zimmtsäure in demselben Verhältnisse stehe, wie der Weinalkohol zu Essigsäure, dafs es also der Alkohol der Zimmtsäure sey.

Auf Veranlassung des Hrn. Dr. Strecker habe ich einige Versuche in dieser Richtung unternommen und ist es mir gelungen, die Ansicht, dafs das Styron einen neuen Alkohol darstelle, zu bestätigen.

Zur Darstellung von Styracin wurde mit einigen Abänderungen das von Toel angewandte Verfahren befolgt. Der flüssige Storax liefert mit kohlensaurem Natron destillirt Styrol und als Rückstand Styracin mit zimmtsaurem Natron und Harz gemengt. Das ausgewaschene rohe Styracin wird, mit kaltem Alkohol übergossen, nach zwei bis drei Tagen, oft auch schon über Nacht, durch und durch krystallinisch und kann in Alkohol gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, leicht von dem Harze getrennt werden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether und zuletzt aus reinem Aether, oder durch Auspressen zwischen Fliefspapier erhält man es blendend weifs und vollkommen rein. Vermittelst Thierkohle ist Styracin schwer zu reinigen. So lange es noch nicht ganz rein ist, färbt es sich an der Luft braun. Beim Auflösen von Styracin in Alkohol und Aether, bilden sich, lange bevor die Krystallisation beginnt, zwei Schichten, die obere ist hell, durchsichtig, enthält hauptsächlich den Aether mit wenig, aber ganz reinem

*) Diese Annalen LXX, 10.

Styracin gelöst; die untere ist die alkoholische Lösung, gewöhnlich etwas gelb gefärbt, sie enthält fast alles Styracin, wird nach einiger Zeit milchig trübe und erstarrt bei Berührung mit einem spitzen Körper zu einem Haufwerk von Krystallwarzen.

Das auf obige Weise gewonnene Styracin wurde im lufttrockenen Zustande mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali verbrannt.

0,178 Grm. Styracin gaben 0,539 Grm. Kohlensäure und 0,102 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung berechnet sich nach der von Strecker aufgestellten Formel: $C_{36}\ H_{16}\ O_4$.

	berechnet	Toel				Strecker		Wolff
Kohlenstoff	81,90	82,56	82,57	82,61	82,15	81,47	81,37	82,57
Wasserstoff	6,04	6,12	6,49	6,36	6,16	6,09	6,06	6,37
Sauerstoff	12,06	11,32	10,94	11,03	11,69	12,44	12,67	11,06
	100,00.							

Zur Darstellung des Styrons wird das Styracin in einer geräumigen Retorte mit Kalilauge von 1,20 spec. Gew. der Destillation unterworfen. Bei Anwendung von verdünnterer Kalilauge geht zuerst blofs Wasser über, bis die gehörige Concentration erreicht ist. Die bedeutende Abscheidung von zimmtsaurem Kali macht es, wenn man viel Styracin im Verhältnifs zur Kalilauge genommen hat, nöthig, den Inhalt der Retorte von Zeit zu Zeit von dieser Substanz durch Auswaschen mit heifsem Wasser zu befreien und das unlösliche Styracin wieder mit neuer Kalilauge der Destillation zu unterwerfen. Auch glaube ich bemerkt zu haben, dafs eine concentrirte Kalilauge das Styron schon im Moment des Entstehens in Zimmtsäure umwandelt, indem bei verdünnterer Kalilauge und fortwährendem Zusatz von Wasser die Ausbeute an Styron bei weitem gröfser, die Menge der Zimmtsäure geringer ausfällt, so dafs man tagelang destilliren kann ohne die Retorte zu wechseln. Bei Anwendung von reinem Styracin bleibt die Kalilauge vollkommen farblos.

Um die Destillationen mit concentrirter Kalilauge und die dabei durch Zerspringen der Retorten so leicht eintretenden Verluste zu vermeiden, kann man das Styracin mit einer alkoholischen Kalilösung kochen, bis es sich darin gelöst hat. Beim Erkalten krystallisirt dann eine grofse Menge zimmtsaures Kali heraus; die Lösung vermischt man mit Wasser, wobei sich Styron und noch etwa vorhandenes Styracin ausscheiden, die man durch Destillation trennt.

Das milchig trübe Destillat klärt sich bei ruhigem Stehen und das Styron scheidet sich auf dem Boden des Gefäfses in kleinen, ölartigen Tropfen, die zuweilen fast wie ein feines Mehl fein zertheilt erhalten wurden. Ich zog vor, sämmtliches Destillat mit Aether zu schütteln und den vom Wasser aufgelösten Aether durch Kochsalz abzuscheiden; durch Verdunstenlassen an einem warmen Ort trennt man es von Aether und durch Destillation über Chlorcalcium von Wasser; nach einiger Zeit gesteht dann die ganze Flüssigkeit zu einer harten, krystallinischen Masse, die schon in der warmen Hand schmilzt und deren Siedepunkt bei 250° C. gefunden wurde. Das Styron besteht also, wie das Styracin, in zwei Modificationen, die nicht durch einen Mehr- oder Mindergehalt von Wasser verschieden sind. Der Dampf des Styrons greift Cautchoucröhren rasch an und löst sie auf; das zuletzt Uebergehende war stets gelb gefärbt, wefshalb man die Vorlage einigemale wechseln mufs. Das Styron in seiner flüssigen Modification wird bei — 10° nicht fest.

Die Elementaranalysen mit Kupferoxyd und überchlorsaurem Kali gaben folgende Resultate :

1) 0,3490 Grm. Styron gaben 1,0250 $\dot{C}$ und 0,2545 $\dot{H}$.

2) 0,1948 Grm. Styron gaben 0,5750 $\dot{C}$ und 0,1355 $\dot{H}$.

Die Zusammensetzung berechnet sich nach der von Strecker aufgestellten Formel : $C_{16} H_{10} O_2$:

	Aeq.	berechnet	Toel			Wolff	
Kohlenstoff	18	80,62	79,8	80,2	80,6	80,1	80,8
Wasserstoff	10	7,45	7,6	7,7	7,6	7,3	7,7
Sauerstoff	2	11,93	12,6	12,2	11,8	12,6	11,5
		100,00.					

Der entscheidendste Beweis, dafs das Styron der Alkohol der Zimmtsäure ist, liegt in der leichten Umwandlung des Styrons in Zimmtsäure.

Zur Ueberführung des Styrons in Zimmtsäure wurde zuerst Kalihydrat angewandt. Kocht man Styron mit Kalilauge, der man noch festes Aetzkali zugesetzt hat, so färbt sich dasselbe zuerst gelb, dann roth und später, wenn der Rückstand fast zu Kalihydrat geworden ist, dunkelbraun, es bleibt aber immer flüssig und mischt sich nicht mit der Lauge. Dabei geht viel Styron unzersetzt über und man bemerkt keine oder doch nur eine sehr geringe Gasentwickelung. Der Rückstand in der Retorte löst sich vollständig in Wasser auf und giebt mit Säuren versetzt einen weifsen Niederschlag, der sich sowohl in Alkohol als in Aether leicht löst und daraus beim Verdunsten als zähflüssige ölartige Masse zurückbleibt, die in keiner Weise krystallisirt erhalten werden konnte; wahrscheinlich wirkt das Kalihydrat weiter zersetzend auf Zimmtsäure, so dafs es schwer ist, die Operation am richtigen Punkte zu unterbrechen.

Setzt man zu einer Mischung von Bleihyperoxyd und concentrirter Kalilauge Styron und erhitzt das Gemenge, so wird die Masse fest; bei weiterem Erhitzen schmilzt sie und das Bleihyperoxyd wird zu Oxyd oder sogar zu metallischem Blei reducirt und als Destillat erhält man eine Menge Bittermandelöl, welches an seinen physikalischen Eigenschaften leicht zu erkennen war. Der alkalische Rückstand enthält eine reichliche Menge von Zimmtsäure; man kocht ihn mit Wasser aus, trennt ihn durch Filtration vom Blei und versetzt ihn mit Essigsäure; man

erhält die Säure sogleich krystallisirt, wenn man die alkalische Lösung zum Kochen erhitzt, dann mit Essigsäure neutralisirt und nun das Ganze erkalten läfst. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und mit Kupferoxyd verbrannt.

I. 0,2195 Grm. Zimmtsäure gaben 0,5865 Kohlensäure und 0,1130 Wasser.

II. 0,2360 Grm. Zimmtsäure gaben 0,6324 Kohlensäure und 0,1235 Wasser.

In Procenten ausgedrückt nach der Formel C_{18} H_8 O_4 berechnet erhält man :

	Aeq.	berechnet		gefunden	
				I.	II.
Kohlenstoff	18	108	72,97	72,88	73,08
Wasserstoff	8	8	5,41	5,69	5,81
Sauerstoff	4	32	21,62	21,43	21,11
		148	100,00.		

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das Silbersalz durch Auflösen der Säure in Ammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt. Es wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

I. 0,1050 Grm. zimmtsaures Silberoxyd gaben 0,0440 Silber.

II. 0,1358 „ „ „ „ 0,0574 „

Dieſs macht auf hundert Theile berechnet :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{18} H_7 O_4	147	57,7	—	—
Ag	108	42,3	41,9	42,3
	255	100,0.		

Das Bittermandelöl ist als ein weiteres Zersetzungsproduct der Zimmtsäure anzusehen, wovon ein Theil durch die Einwirkung des Sauerstoffs schon wieder zerstört wird, während ein anderer noch entsteht.

Erhitzt man Styron in einer Retorte mit einer grofsen Menge Salpetersäure, worin es sich nicht löst und wovon es

nur sehr schwer angegriffen wird, so erhält man als Destillat ebenfalls eine reichliche Quantität Bittermandelöl. Es entwickelt sich viel salpetrige Säure und der Rückstand erstarrt beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser vollständig. Er wurde durch Auswaschen von der Salpetersäure getrennt, aus Alkohol umkrystallisirt und dann das Silbersalz dargestellt und analysirt.

I. 0,177 Grm. Silbersalz gaben 0,076 Silber, entsprechend 42,9 pC.

II. 0,176 Grm. Silbersalz gaben 0,075 Silber, entsprechend 42,6 pC.

Diese Zahlen entsprechen der Zusammensetzung des benzoësauren Silberoxyds, welches nach der Formel $C_{14} H_5 O_3 + AgO$ in hundert Theilen 42,8 pC. Silber enthält.

Man erhält also auf diese Weise nur die weitern Zersetzungsproducte der Zimmtsäure, welche Zersetzung der salpetrigen Säure zugeschrieben werden mufs, da reine Salpetersäure die Zimmtsäure nur in Zimmtsalpetersäure umwandelt. Es wurde defshalb bei einem andern Versuch die Bildung der salpetrigsauren Dämpfe durch Zusatz von Harnstoff, welcher damit bekanntlich in Stickstoff und Kohlensäure zerfällt, verhindert. Die Menge Bittermandelöl, welche bei diesem Versuch erhalten wurde, war bei weitem geringer und der Rückstand lieferte eine Säure, welche aus Alkohol umkrystallisirt hellgelbe warzenförmige Krystallgruppen bildete und durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und Schwerlöslichkeit in Alkohol sich als Nitrozimmtsäure zu erkennen gab. Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab :

0,3435 Grm. der Säure gaben 0,7000 Kohlensäure und 0,1245 Wasser, welches auf 100 Theile berechnet der Formel $C_{18} H_7 NO_6$ entspricht :

		berechnet		gefunden
Kohlenstoff	18	108	55,9	55,6
Wasserstoff	7	7	3,6	4,0
Stickstoff	1	14	7,3	—
Sauerstoff	8	64	33,2	—
		193	100,0.	

Durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, oder besser direct mit Chromsäure, von welcher man grofse Quantitäten bedarf, erhält man gleichfalls Zimmtsäure, die indessen durch Chromoxyd grün gefärbt ist. Die Mischung erwärmt sich sehr stark, das Kochen mufs vermieden werden, weil sich die Zimmtsäure weiter zerlegt, was sich durch eine Entwickelung von Bittermandelöl zu erkennen giebt. Beim Erkalten scheidet sich die Zimmtsäure an der Oberfläche ab; einmal wurde sie in schönen Blättchen krystallisirt und ganz rein erhalten, gewöhnlich scheidet sie sich amorph und mit Chromoxyd verunreinigt aus, welches ihr sogar in die alkoholische Lösung folgt; man trennt es, indem man zu dieser Wasser setzt, wobei das Chromoxyd mit wenig Zimmtsäure herausfällt, dann abfiltrirt und nun den Rest der Zimmtsäure durch Wasser niederschlägt.

Es geht hieraus hervor, dafs das Styron wirklich durch Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff in Zimmtsäure übergeht

$$\underbrace{C_{18}\ H_{10}\ O_2}_{\text{Styron}} + O_4 = \underbrace{C_{18}\ H_8\ O_4}_{\text{Zimmtsäure}} + 2\ HO$$

und dafs in dieser Beziehung das Styron zu den Alkoholen gerechnet werden kann. Ich mufs bedauern, dafs mir die Zeit zu kurz gemessen war, um noch einige Beziehungen zwischen den bis jetzt bekannten Alkoholen und dem Styron darzuthun. — Einem qualitativen Versuche nach geht das Styron eine gepaarte Verbindung mit Schwefelsäure ein. Mit rauchender Schwefelsäure übergossen wird es dunkel purpurfarben, gesteht zu einer klebrigen Masse und bildet mit kohlensaurem Baryt neutralisirt ein lösliches Barytsalz.

Ueber die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle;

von *Mitscherlich* *).

Reine Cellulose ist das Papier, welches mit reinem Wasser in Schweden dargestellt wird; in der Bastzelle des Flachses ist oft noch ein Zelleninhalt zurückgeblieben, der mit Jod sich braun färbt, und darauf mit Schwefelsäure benetzt nicht blau wird; er ist nur in sehr geringer Menge vorhanden, und wird fast ganz durch die mechanische Bearbeitung der Leinewand zu Papier, wodurch die einzelnen Zellen zerrissen und zerquetscht werden und durch die chemische beim Bleichen entfernt; eine verdünnte Natronlösung nimmt die letzten Mengen weg, verändert aber schon etwas die Zusammensetzung der Cellulose. Die Bastzelle besteht, wie man es am Papier, und wenn man sie mit Salzsäure kocht, leicht erkennen kann, aus einzelnen, neben einander liegenden Längsfasern, Primitivfasern; diese Structur und die Eigenschaft der Cellulose mit Wasser sich zu netzen ist die Ursache, dafs die Bastfaser leicht Wasser einsaugt und sehr hygroscopisch ist. Beim Trocknen und Abwägen derselben mufs man daher sehr sorgfältig seyn; nach der Methode, welche der Verf. in seinem Lehrbuch beschrieben hat, erhält man stets ein sicheres Resultat.

Papier, bei 140° in einem trocknen Luftstrom getrocknet, gab in 100 Theilen:

43,99 Kohlenstoff
6,20 Wasserstoff
49,31 Sauerstoff
0,50 Asche.

*) Aus den Berichten der Berliner Academie. März, 1850. S. 102.

Papier, mit Natronlösung von 1,060 längere Zeit gekocht, die dabei sich etwas färbte, gab in 100 Theilen :

45,70 Kohlenstoff
6,24 Wasserstoff
48,79 Sauerstoff
0,27 Asche.

Diese Asche bestand gröfstentheils aus kohlensaurer Kalkerde.

Aus dem ersten Versuch folgt, dafs die Cellulose aus 12 C 10 H 10 O bestehe, und nicht wie Mulder aus seinen Versuchen schliefst aus 24 C 21 H 21 O; durch die Natronlösung ist das Papier ein Wenig zersetzt, obgleich auch das Resultat der zweiten Analyse für dieselbe Zusammensetzung spricht. Setzt man die Einwirkung der Lösung der Alkalien auf Cellulose länger fort, so färbt sich diese mit Jod violet, und wenn die Lösung so concentrirt ist, dafs sich Wasserstoff anfängt zu entwickeln, so bleibt beim Zusatz von Wasser ein Rückstand von der Form der Cellulose, der durch Jod dunkelblau, fast schwarz gefärbt wird und im Wasser löst sich eine Verbindung von Kali mit Cellulose, aus welcher diese durch eine Säure gefällt wird. Braune und schwarze Verbindungen, ulmin- und huminähnliche Substanzen, werden bei dieser Einwirkung nicht gebildet.

Dafs die angeführte Zusammensetzung die richtige ist, dafür spricht auch, dafs durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure die Substanzen der Gruppe, wohin die Cellulose gehört, entweder in isomere Modificationen übergeführt werden, oder Wasser aufnehmen, jedoch nie Wasser daraus ausgeschieden wird. Die vollständige Umänderung der Cellulose vermittelst Schwefelsäure in Stärke und Dextrin ohne bemerkbare Nebenproducte ist das beste Criterium für die Reinheit derselben. Dafs in der That Stärke gebildet wird, kann man am besten erkennen, wenn man einen langen, schmalen Streifen reines Filtrirpapier auf eine Glasplatte legt, es benetzt und dann in die Mitte einen Tropfen Schwefelsäure fallen läfst und so lange

wartet, bis man unter dem Mikroscop bemerkt, dafs die Bastfaser an einigen Stellen vollständig aufgequollen ist; diese schwillt nämlich dabei eben so stark auf wie Stärke mit heifsem Wasser, gewöhnlich beträgt die Anschwellung mehr als das Vierfache nach einer Richtung; sie bildet dann eine gallertartige, kleisterähnliche Masse; läfst man dann über das Papier so lange Wasser fliefsen, bis die Schwefelsäure weggewaschen ist, und tränkt es nachher mit einer verdünnten Lösung von Jod in Jodkaliumlösung, so sieht man deutlich, dafs alle gehörig aufgequollenen Stücke die bekannte, schöne, blaue Farbe annehmen, und, ist diese Farbe an der Luft verschwunden, so kann man sie stets durch einen neuen Zusatz Jodauflösung wieder herstellen. Läfst man die Schwefelsäure in der Mitte des Streifens so lange einwirken, dafs die Cellulose gelöst wird und wäscht dann aus, so hat man von dieser Stelle bis zu der, wo das Papier noch unzersetzt ist, alle Modificationen, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Cellulose bis zum Dextrin entstehen.

Salpetersäure von 1,20 wirkt kalt gar nicht, im Wasserbade nur sehr wenig auf Cellulose ein.

Von ganz besonderem Interesse und characteristisch für die Cellulose ist ihre Verwandlung durch ein eignes Ferment. Man verschafft sich dieses Gährungsmittel, wenn man zerschnittene, halbverfaulte Kartoffeln und zugleich Stücke von frischen in Wasser legt und so lange an einem nicht zu kalten Orte stehen läfst, bis die Zellen der frischen anfangen sich leicht abzulösen; es bildet sich gleichfalls, nur langsamer, wenn man zerschnittene frische Kartoffeln mit Wasser übergossen hinstellt. Die Flüssigkeit filtrirt man und setzt zu derselben frische, in Scheiben geschnittene Kartoffeln hinzu; sind diese zerlegt, so kann man einen Theil der Flüssigkeit mit Wasser versetzen und neue Kartoffelscheiben zusetzen, die schnell zersetzt werden und auf diese Weise die wirksame Flüssigkeit vermehren: ganz also wie bei der Gährung

eines Malzauszuges das Ferment, der Gährungspilz, sich vermehrt, vermehrt sich auch dieses Ferment. Es wirkt nur auf die Cellulose, welche ohne weitere Beimengung die Wände der mit Stärke gefüllten Kartoffelzellen bildet; zuerst trennen sich dadurch die Zellen von einander, so dafs es kein bequemeres und vollständigeres Mittel giebt, die Zellen mit ihrem Inhalt getrennt von einander zu erhalten und beobachten zu können; nachher werden auch die Zellwände gelöst und die Stärkekügelchen fallen heraus; in 24 Stunden wird auf diese Weise eine Kartoffelscheibe bis auf zwei Linien tief so erweicht, dafs man diesen Theil mit einem Pinsel wegnehmen kann, unter der erweichten Schicht liegt die harte Kartoffelmasse; so dafs successive von Aufsen nach Innen dieser Procefs vor sich geht; nicht so, dafs die ganze Kartoffel sogleich bis ins Innerste von dem Ferment durchdrungen wird. In der wirksamen Flüssigkeit ist keine Spur eines Pilzes zu entdecken, dagegen ist sie ganz mit Vibrionen angefüllt, die auch hier das Wirksame seyn mögen. Der Verf. hofft, dafs es ihm gelingen werde noch aufzufinden, in welche Substanz die Cellulose umgeändert wird, bisher hat er sie noch nicht darstellen können. Ganz derselbe Procefs, den man so willkührlich hervorrufen kann, findet bei der Kartoffelkrankheit statt, die in den letzten Jahren soviel Schaden verursacht hat; auch bei dieser wird die Cellulose und nicht die Stärke zersetzt, und eine Flüssigkeit, die der Verfasser eine Zeitlang mit einer solchen kranken Kartoffel hatte stehen lassen, bewirkt sogleich die Zersetzung einer gesunden. Diese Fäulnifs ist demnach nicht die Krankheit selbst, sondern nur eine Folge derselben. Die Ursache derselben ist unstreitig das Absterben oder der vorhergegangene Tod der ganzen Pflanze, und so wie man von andern Pflanzen weifs, dafs sie sterben, wenn ihre Wurzelspitzen plötzlich zu stark abgekühlt werden; so kann ein plötzlicher kalter Regen, der auf eine längere warme

Witterung folgt, einen solchen Zustand der Kartoffelpflanze herbeiführen.

Eine andere Lösung der Cellulose ist für die Pflanzenphysiologie noch von besonderem Interesse; abgelagerte Cellulose, und wenn die Zellwände nur daraus bestehen, also die ganzen Zellwände lösen sich auf und verschwinden. Am Deutlichsten und am Schönsten kann man dieses beim Keimen und der Entwicklung der Pflanze, wenn diese auf Kosten abgelagerter Substanzen statt findet, verfolgen. Läfst man den Samen von Getreide mit blofsem Wasser in Berührung keimen, indem man die Körner zuerst zwischen nassem Papier keimen und dann in mit Wasser gefüllten Gläsern sich weiter entwickeln läfst; auf der Wasserfläche liegt eine mit kleinen Löchern versehene Glasplatte, durch diese Löcher steckt man die Wurzeln, auf der Platte ruht das Korn. Bei diesem Versuch kann man am Besten auch die Veränderung der Stärkekörner selbst beobachten, nach 3—4 Wochen bemerkt man, dafs die Spitze des ersten Blattes anfängt gelb zu werden; dieses ist ein Zeichen, dafs alle Stärke verzehrt ist, untersucht man das Korn, so ist der innere Raum ganz leer, nicht allein die Stärke, sondern auch die Cellulose ist daraus verschwunden; dann lebt die Pflanze nur noch eine Zeitlang, indem junge Blätter sich durch Resorption der Bestandtheile der älteren erhalten, bald stirbt aber die Pflanze ab, weil sie die zu ihrer Erhaltung nöthigen Bestandtheile, die sie aus dem Boden entnimmt, nicht auf diese Weise erhalten kann; auch kann bei der Kartoffelkrankheit die Pflanze absterben, wenn alle feinen Wurzelspitzen getödtet worden, sie also das, was sie zu ihrem Fortbestehen und ihrer Entwicklung bedarf, nicht mehr aus dem Boden entnehmen kann. Bei der Mutterkartoffel findet, während sich eine neue Pflanze daraus entwickelt, eine Resorption der Zellwände nicht statt; gewöhnlich ist auch noch ein bedeutender Theil der Zellen mit Stärke gefüllt, so dafs die neue Pflanze, um bis zu ihrer Selbstständigkeit sich zu entwickeln, nur einen Theil der

Stärke der Mutterkartoffel gebraucht. Die Resorption der Cellulose findet auch im Marke statt, die Wände der jungen Markzellen des Hollunders bestehen z. B. im Frühjahr ganz aus Cellulose, die des vorigen Jahres enthalten keine mehr.

Der Kork, nach der Cellulose der wichtigste Bestandtheil der Zellwand, ist so schwer rein zu erhalten, dafs der Verf. über die Zusammensetzung desselben sich noch nicht zu äufsern wagt; rein dargestellt würde die Substanz einen andern Namen erhalten müssen. Sie bildet zuweilen einen dünnen, formlosen, zusammenhängenden Ueberzug der ganzen Pflanze, zuweilen besteht daraus die äufserste Zellschicht des Stammes, sehr oft auch mehrere Zellschichten, wie bei der Kartoffel; bei dieser bildet sie eine Reihe von Zellen, die sich leicht sowohl durch ihren Bau als ihr chemisches Verhalten von den darunter liegenden, stärkehaltenden Zellen unterscheiden lassen; nach den Varietäten der Kartoffeln ist die Anzahl der über einander liegenden Schichten verschieden. Von gekochten Kartoffeln läfst sich diese Schicht leicht abziehen und von den aus Cellulose bestehenden Zellen, die mit Stärke gefüllt sind, trennen.

Durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Salpetersäure ist diese Substanz besonders ausgezeichnet und sehr leicht von der Cellulose zu unterscheiden. Concentrirte Schwefelsäure, welche Cellulose sogleich auflöst, wirkt erst nach sehr langer Zeit auf diese Substanz ein; dickere Zellwände widerstehen länger als dünnere; zuletzt besonders beim Erwärmen werden braun gefärbte Producte gebildet.

Durch Salpetersäure von 1,2 wird sie noch unter dem Kochpunkt des Wassers oxydirt; zuerst schwellen die Zellen auf und das Product ist dann in Kali löslich, bald trennen sich die Zellen von einander und durch längere Einwirkung von Salpetersäure bilden sich eine Reihe von Säuren, deren Endglieder Korksäure und Bernsteinsäure sind, die ersten Producte sind röthlich gefärbt, durch Verbindung mit Alkalien wird diese Farbe

intensiver, beim Kochpunkt der Salpetersäure sind sie schmelzbar, in Alkohol sind sie löslich. Man erhält dieselben Producte, aber in ungleicher Menge, wenn man Kork, die Schalen der Kartoffeln, ja selbst die Cuticula von Aloë Lingua, welche viele Tage lang der Einwirkung von Schwefelsäure widersteht, mit Salpetersäure von 1,2 kocht. Im Wasserbade wird die Korksubstanz so leicht von Salpetersäure oxydirt, dafs wenn mit den Zellen derselben Cellulosezellen vorkommen, diese unverändert zurückbleiben, wenn man den Rückstand, sobald keine salpetrigsauren Dämpfe mehr sichtbar werden, filtrirt und mit Alkohol auszieht; sehr häufig beobachtet man dickwandige Cellulosezellen, welche denen des Steins der Steinfrüchte ganz ähnlich sind, die aber auch häufig in der Rinde vieler Bäume und in der Korkschicht der Eiche vorkommen.

Nach Abzug der Cellulose, der Asche und der in Alkohol löslichen Substanzen, wurden in 100 Theilen der Korkschicht der Kartoffel gefunden :

62,3 Kohlenstoff
7,15 Wasserstoff
27,57 Sauerstoff
3,03 Stickstoff.

Mit Salpetersäure gaben 100 Theile 6,2 Theile einer in Alkohol löslichen fettigen Säure.

Kork von der Korkeiche, sorgfältig durch Ausschneiden von der ihn quer durchziehenden braunen Substanz getrennt, gab in 100 Theilen :

65,73 Kohlenstoff
8,33 Wasserstoff
24,54 Sauerstoff
1,50 Stickstoff.

Eine andere Menge von demselben Stücke und mit Salpetersäure auf die angeführte Weise behandelt gab 39,67 pC. einer fettigen Säure und 2,55 pC. Cellulose. Durch Alkohol wurden

aus 100 Theilen desselben Korks 1,15 Theile einer in Alkohol sehr schwer löslichen und 5,4 einer in Alkohol leicht löslichen fettigen Substanz ausgezogen. Zur Analyse wurde der Kork ohne weitere vorhergehende Behandlung und vollkommen entwässert angewendet. Mit dieser Zusammensetzung stimmt die der Cuticula von Agave americana, die Mulder untersucht hat, nahe überein, sowie die des Korks von Döpping.

Die Wucherung der Korkzellen ist eine häufige Erscheinung; bei Cornus alba und bei den meisten Bäumen beobachtet man sie an jüngeren Zweigen, entweder bemerkt man eine blofse Ausbauchung der Rinde, oder die Wucherung nimmt auch so zu, dafs ein Zerspringen der obersten Zellschichten stattfindet, wodurch, da die Wucherung nur bei wenigen Pflanzen sich weiter fortsetzt, die Lenticellen gebildet werden. Bei der Korkrüster ist diese Wucherung besonders an den unteren Zweigen, welche von feuchter Luft umgeben sind, stärker, so dafs an diesen eine starke Korkbildung stattfindet, die aber nicht wie bei der Korkeiche eine zusammenhängende Schicht bildet. Ganz dieselbe Wucherung kommt bei der Kartoffel vor; die Knolle ist das Ende eines unterirdischen Zweiges, welches sich verdickt hat; der Zweig selbst hat in der Regel nur eine Schicht von Korkzellen, die Knolle selbst fünf und sechs solcher Schichten, oft noch mehrere. Sowohl am Zweig, als besonders an der Knolle bemerkt man schon, wenn beide noch ganz jung sind, kleine Anschwellungen; ein Querschnitt, durch diese geführt, zeigt, dafs sie durch eine Vermehrung von Korkzellen entstanden sind; mit Jod gefärbt, werden sie nicht durch Schwefelsäure blau, auch werden sie nicht davon verändert, während die benachbarten Zellen, die aus Cellulose bestehen, sogleich gelöst werden; bei einer weiteren Entwicklung der Knolle nimmt die Anzahl der Zellen an diesen Stellen rasch zu und in viel gröfserem Verhältnifs als die der übrigen Zellen, so dafs die äufseren von einander getrennt werden; bei den ausgewachsenen

Knollen sind auf diese Weise tiefe Höhlungen, die Pocken, entstanden, welche zwar mit Korkzellen ausgekleidet sind, die aber nicht dicht zusammenhängen, so dafs die Feuchtigkeit des Bodens zu den tieferliegenden Stärkezellen unverändert dringen kann. Von diesen Stellen geht ein Zersetzungsprocefs aus, wodurch der Landwirth, wenn er sie den Winter hindurch aufbewahrt, oft die Hälfte vom Werthe seiner Kartoffelärndte verliert.

Die Korkschicht läfst sehr schwer Wasser durch, sie schützt die Pflanze auf diese Weise nicht allein gegen Flüssigkeiten, die in sie von Aufsen eindringen könnten, sondern verhindert auch ihr Austrocknen. Kartoffeln mit unverletzter Oberfläche können Monate lang aufbewahrt werden, ohne dafs sie im Mindesten welk werden, sie verlieren nur höchst unbedeutend an Gewicht. Der Verf. hat in einem Trockenofen bei einer Temperatur von etwas über 30° Monate lang Kartoffeln liegen lassen. Unverletzte Kartoffeln verloren ungefähr 3 pC. an Gewicht, pockige fast das Doppelte; Kartoffeln, in der Mitte durchschnitten, schrumpften in wenig Tagen zusammen, und in Scheiben geschnitten, trockneten sie in derselben Zeit fast ganz aus. Schon unter 100° C. giebt der Kork der Eiche im Trockenapparat alles Wasser ab, und wie wenig er Wasser und Flüssigkeit durchläfst, zeigt am besten seine Anwendung im gewöhnlichen Leben zum Verschliefsen der mit Flüssigkeiten gefüllten Flaschen.

Es verhindert eine Schicht aus Korksubstanz sogar das Benetzen; mit Jod und Schwefelsäure kann man sich leicht überzeugen, dafs die zartesten Pflanzenhaare mit einer dünnen Schicht von Korksubstanz (Cuticula) überzogen sind. Frische Baumwolle netzt sich schwer mit Wasser; nimmt man mit etwas Chlor oder einem andern oxydirenden Mittel die Korkschicht weg, so tränkt sich die Baumwolle so leicht mit Wasser, wie andere Substanzen, die nur aus Cellulose bestehen. Vor der Behandlung mit Chlor ist die Baumwolle fast gar nicht mit Beizen zu imprägniren; ungebleichtes Zeug wird nur fleckenweise gefärbt,

vielleicht nur zwischen den Fasern (Haaren), während, wie man sich bei Querschnitten unter dem Mikroscop leicht überzeugen kann, die Baumwollfaser bis in ihre Mitte gefärbt ist, wenn sie vorher gebleicht worden.

Der Verfasser hält es nicht für unwahrscheinlich, dafs ein und dieselbe Zelle Cellulose und Korksubstanz mit den sie begleitenden fetten Körpern absondere und wenn die Cellulose resorbirt worden, nur Korksubstanz zurückbleibe, dafs ferner die Korksubstanz den äufsersten Theil der Zellwand bilde und die Zellen mit einander verbinde (verkitte), so wie die Wandungen der Korkzellen auch schon so dicht und eng aneinander liegen und mit einander so innig vereinigt sind, dafs man die Wandung, die jeder Zelle zugehört, nicht unterscheiden kann. Hierin mag auch der Grund zu suchen seyn, weswegen man durch oxydirende Substanzen die Zellen des Holzes, des Steines der Steinfrüchte u. s. w. so leicht von einander trennen kann, welches durch Kochen mit Salpetersäure, besonders wenn man dazu nach Schulze's Vorschrift etwas chlorsaures Kali zusetzt, so schön gelingt.

Der Verf. hofft, dafs er in diesem Sommer im Stande seyn werde, manche Puncte, die er nur angedeutet, gründlicher zu verfolgen, besonders die Bildung und Zusammensetzung des Korks, und bei den Torf- und Braunkohlenbildungen den Zusammenhang zwischen diesen und den Zersetzungsproducten der Cellulose und der Korksubstanz.

Ueber Stibäthyl, ein neues antimonhaltiges organisches Radical;

von *C. Löwig* und *E. Schweizer* *).

I. Abhandlung.

Die vortrefflichen Untersuchungen Bunsen's über das Kakodyl machten es im hohen Grade wahrscheinlich, dafs sich Antimon mit Kohlen- und Wasserstoff zu einem organischen Radicale vereinigen könne. Von dieser Idee ausgehend versuchte der eine von uns schon vor mehreren Jahren eine Verbindung dieser Art durch Einwirkung von Chlor- oder Bromäthyl auf Antimonkalium darzustellen **). Es wurde in der That auf diese Weise, besonders bei Anwendung von Bromäthyl, eine farblose Flüssigkeit erhalten, welche schwerer war als Wasser, an der Luft einen starken weifsen Rauch entwickelte, sich leicht in Weingeist und Aether löste, und durch Sauerstoffabsorption in einen weifsen, in Wasser löslichen Körper überging, welcher deutlich sauer reagirte. In der wässerigen Lösung bewirkte Schwefelwasserstoff einen hellgelben Niederschlag, welcher einen starken, mercaptanähnlichen Geruch besafs und im getrockneten Zustande von rauchender Salpetersäure unter Feuererscheinung zersetzt wurde. Eine Analyse des im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Präcipitats lieferte Kohlen- und Wasserstoff wie im Aethyl, wefshalb sich vermuthen liefs, dafs die ursprüngliche flüssige Verbindung selbst eine Verbindung von Aethyl mit Antimon seyn könne. Obgleich es schon längst unsere Absicht war, diesen Gegenstand weiter zu

*) Aus den Mittheilungen Nr. 45 der Zürch. naturf. Gesellschaft v. d. Verf. mitgetheilt.

**) Chemie der organischen Verbindungen II, 483.

verfolgen, so würden wir doch jetzt die folgende Untersuchung nicht vorgenommen haben, wenn uns nicht die wichtige Arbeit Frankland's *) über die Isolirung des Aethyls von Neuem dazu veranlafst hätte. Wir bitten jedoch das Folgende nur als eine vorläufige Notiz zu betrachten, und wir werden im Verhältnifs als die mit manchen Schwierigkeiten verbundene Untersuchung voranschreitet, die Resultate bekannt machen. Das Wichtigste, zu welchem wir bis jetzt gelangt, ist, dafs auf die angegebene Weise in der That ein organisches Radical gebildet wird, welches Kohlen- und Wasserstoff im Verhältnifs wie im Aethyl, verbunden mit Antimon, enthält, und welchem wir vorläufig den Namen *Stibäthyl* gegeben haben.

Das Antimonkalium, welches wir zur Darstellung des Stibäthyls benutzen, erhalten wir durch Glühen eines innigen Gemenges von 5 Theilen rohen Weinsteines mit 4 Theilen Antimon. Das Gemenge wird in einem bedeckten Tiegel erst langsam bis zur Verkohlung des Weinsteins erhitzt, dann eine Stunde lang einer Weifsglühhitze ausgesetzt, hierauf wird der Ofen luftdicht verschlossen und der Tiegel langsam erkalten gelassen, wozu wenigstens 24 Stunden erforderlich sind. Man erhält auf diese Weise einen vollkommen krystallisirten Regulus, von ausgezeichnetem Metallglanz, welcher das Wasser unter heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt, sich wegen seiner Dichtigkeit an der Luft nur langsam oxydirt und in einer trockenen Reibschale schnell zu einem feinen Pulver zerrieben werden kann, sich dabei aber erwärmt und an der Luft sehr bald entzündet. Diese Entzündung kann jedoch verhindert werden, wenn man sogleich beim Reiben 2—3 Theile feinen Quarzsand hinzufügt. Nach einer Analyse von Hrn. Hilgard aus Illinois, welcher uns bei unserer Untersuchung thätig unterstützte, enthält die Legirung 12 pC. Kalium.

---

*) Diese Annalen LXXII, 171—216.

Um das Stibäthyl zu erhalten, kann man sowohl Chlor-, als Brom- und Jodäthyl anwenden; das letztere eignet sich jedoch am besten dazu, weil es noch leichter als Bromäthyl zersetzt wird. So wird salpetersaures Silberoxyd durch eine weingeistige Lösung von Jodäthyl sogleich gefällt, während Bromäthyl erst nach einiger Zeit auf dasselbe einwirkt. Das Jodäthyl erhalten wir nach der gewöhnlichen Methode durch gemeinschaftliche Einwirkung von Jod und Phosphor auf Weingeist. Es ist jedoch nöthig, dasselbe, um es vollkommen phosphor- und wasserfrei zu erhalten, mehrmals mit Jod und Chlorcalcium zu behandeln.

Bringt man fein geriebenes Antimonkalium mit Jodäthyl zusammen, so beginnt nach einigen Minuten eine äufserst heftige Einwirkung, welche, wenn die Quantität der reagirenden Stoffe grofs ist, bis zur Entzündung gehen kann. Mit grofsen Massen zu operiren, ist unmöglich, auch ist nothwendig, um die Heftigkeit der Einwirkung zu mäfsigen, das Antimonkalium mit 2—3 Theilen feinem Quarzsand zu zerreiben. Das Antimonkalium mufs im Verhältnifs zum Jodäthyl in grofsem Ueberschufs angewandt werden, weil, wie sich aus den Analysen ergeben wird, 3 At. Jod sich gegen 1 At. Antimon austauschen, und die Legirung nur 12 pC. Kalium enthält. Wir bringen nicht mehr Jodäthyl auf das Antimonkalium, als nöthig ist, dasselbe schwach damit zu befeuchten.

Wir finden es am vortheilhaftesten, zur Darstellung des Stibäthyls kleine Kolben mit kurzem Halse von 3 bis 4 Unzen Inhalt anzuwenden. Dieselben werden zu ⅓ mit der frisch geriebenen Mischung von Antimonkalium und Sand gefüllt und sogleich Jodäthyl im genannten Verhältnifs zugesetzt. Der Kolben wird mit einer gewöhnlichen gläsernen Destillationsröhre, welche in eine kleine Vorlage mündet, verschlossen. Nach einigen Minuten tritt die Reaction ein; durch die stattfindende Wärmeentwickelung wird das im Ueberschufs zugesetzte Jodäthyl

verflüchtigt und der Kolben selbst mit Jodäthylgas angefüllt. Sobald kein Jodäthyl mehr übergeht, wird die Destillationsröhre entfernt und der Kolben, noch warm, so schnell als möglich mit dem eigentlichen Apparat in Verbindung gesetzt. Derselbe besitzt folgende Einrichtung: Ein hohes weites Cylinderglas ist mit einem Kork, welcher drei Mal durchbohrt ist, verschlossen; durch die eine Oeffnung geht eine bis auf den Boden reichende Glasröhre, welche, aufserhalb in einen rechten Winkel gebogen, mit einem Apparate in Verbindung steht, in welchem während der Operation fortwährend Kohlensäure entwickelt und durch eine lange Chlorcalciumröhre geleitet wird. Durch die zweite Oeffnung wird eine gleich unterhalb des Korkes mündende, weite, 1—2 Fufs lange Glasröhre gebracht, aus welcher die Kohlensäure entweicht. Durch die dritte sehr enge Oeffnung endlich geht die eigentliche Destillationsröhre fast bis auf den Boden des Gefäfses, in welches schon vorher ein mit Antimonkalium zum Theil gefüllter kleiner Kolben gebracht wird, der zur Auffangung des Productes, und später wieder als Destillationsgefäfs dient. Durch den Apparat läfst man, bevor die Operation beginnt, wenigstens eine halbe Stunde lang einen raschen Strom von Kohlensäure gehen, damit sich zuvor alle Theile mit Kohlensäure anfüllen. Der Kolben wird nun auf der Spirituslampe im Anfang schwach und nach und nach stärker so lange erhitzt, bis keine Tropfen mehr übergehen. Der Kolben wird alsdann entfernt, die Destillationsröhre, ohne sie aus dem Apparate herauszunehmen, mit Wachs verschlossen, und die Operation, die höchstens 20 Minuten dauert, mit einem zweiten Kolben u. s. w. vorgenommen. Arbeiten sich zwei in die Hände und hat man 20—24 Kolben in Bereitschaft, so kann man sich leicht in einem Tage 4—5 Unzen rohes Product verschaffen. Der Kolben, in welchem das Destillat aufgefangen wurde, wird nun in der Atmosphäre von Kohlensäure verschlossen und nach einigen Stunden die Rectification im gleichen Apparate vorge-

nommen. Um zu entscheiden, ob bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Antimonkalium verschiedene Producte gebildet werden, brachten wir in den Apparat mehrere kleine Fläschchen und fingen das Uebergehende in 4 Portionen auf, was leicht und ohne Verlust durch Drehen des Cylindergefäfses geschehen kann. Obgleich das Stibäthyl keinen angenehmen Geruch besitzt, so ist derselbe doch so wenig belästigend, dafs man selbst in einem Zimmer die Operation vornehmen kann.

Wir theilen nun die Resultate der Analysen der verschiedenen bei der Rectification erhaltenen Portionen mit. Zum Abwägen der Substanz bedienen wir uns kleiner, enger Cylinderröhren, welche zu einer langen Spitze ausgezogen sind. Dieselben sind an der Stelle, an welcher die Haarröhre beginnt, in einen spitzen Winkel gebogen; die Capillarröhre ist so lang, dafs sie fast auf den Boden des oben angegebenen, mit Kohlensäure gefüllten Cylinderglases reicht, in welche sie durch die enge Oeffnung gebracht wird, durch welche bei der Destillation die Destillationsröhre geht; die Cylinderröhrchen selbst befinden sich aufserhalb des Apparates. Dieselben werden nun mit der Spirituslampe so stark erhitzt, als das Glas, ohne weich zu werden, ertragen kann. Nach dem Erkalten erhitzt man sie abermals und nach 9—10maliger Wiederholung sind dieselben vollständig mit Kohlensäure angefüllt. Man taucht nun die Spitze in die Substanz, die natürlich sich schon vorher im Apparate befinden mufs, und füllt sie so weit an, dafs ungefähr der sechste Theil leer bleibt und sich in der Haarröhre keine Flüssigkeit mehr findet. Ehe man die Spitze aus dem Apparate herausnimmt, läfst man sie noch so lange in der Atmosphäre mit Kohlensäure, bis die kleine Menge Substanz, welche an derselben haftet, abgedunstet ist; die Spitze wird dann zugeschmolzen. Um nun die Cylinder in die Verbrennungsröhre zu bringen, macht man an der Biegung einen Feilstrich und bricht die Spitze im Momente, in dem man den Cylinder in die Ver-

brennungsröhre bringt, ab; dabei findet, weil sich Kohlensäure im Cylinder befindet, kein Rauchen statt. Die Haarröhre wird hierauf 2—3mal zerbrochen und ebenfalls in die Verbrennungsröhre gebracht.

Die Verbrennung geht mit Kupferoxyd ohne Schwierigkeiten von statten, aber die Oxydation ist unvollständig. Wir erhielten von derselben Substanz 25, 28, 30 bis 33 pC. Kohlenstoff. Die Ursache liegt in der Zersetzbarkeit der Verbindung durch die Wärme; es scheidet sich nämlich ein inniges Gemenge, vielleicht eine Verbindung von Antimon und Kohle aus, auf welche das Kupferoxyd nicht mehr einzuwirken vermag. Dagegen gelingt die Verbrennung vollständig, wenn man dem Kupferoxyd 4—5 pC. chlorsaures Kali zusetzt. Das chlorsaure Kali wird geschmolzen, dann zerrieben, mit dem noch warmen Kupferoxyd gemengt und das Gemenge einige Tage unter der Glocke über Schwefelsäure stehen gelassen. Ein solches Gemenge entwickelt ganz gleichförmig Sauerstoffgas und man hat die Regulirung der Operation ganz in der Hand. In die Verbrennungsröhre wird zuerst etwas reines Kupferoxyd, dann eine Schicht des Gemenges, hierauf die Substanz, dann bis zur Hälfte der Röhre von der Mischung und zuletzt wieder reines Kupferoxyd gebracht.

Weder Salpetersäure, noch Königswasser bewirken eine vollständige Oxydation des Antimons. Wir versuchten dasselbe zu bestimmen, indem wir in die Verbrennungsröhre Zinkoxyd brachten, dem etwas chlorsaures Kali zugesetzt wurde; wir erhielten jedoch Differenzen von 5 pC., je nach der Hitze, welche bei der Verbrennung einwirkte. In sehr hoher Temperatur scheint sich eine Verbindung von Antimonoxyd zu bilden, welche weder von Salzsäure, noch Königswasser angegriffen wird. Bessere und übereinstimmendere Resultate erhält man, wenn dem Zinkoxyd kein chlorsaures Kali zugesetzt wird. Das Antimon scheidet sich dann metallisch aus und ist leicht durch Königswasser zu lösen. Die besten Resultate erhielten

wir jedoch, indem wir die Verbindung durch glühenden Quarzsand leiteten. Wir wenden eine lange Verbrennungsröhre an, bringen in den untern Theil etwas Sand, auf denselben die Substanz, füllen den übrigen Theil zu $\frac{2}{3}$ mit Quarzsand an und lassen den leeren Theil der Röhre aus dem Verbrennungsofen herausreichen, damit er kalt bleibt und sich in denselben das Antimon, welches sich möglicherweise verflüchtigen könnte, condensiren kann. Der Quarzsand wird nun, wie bei organischen Elementaranalysen, nach und nach bis zum Glühen erhitzt und dann über denselben der Dampf der Verbindung geleitet. Sowie derselbe mit dem glühenden Sand in Berührung kommt, scheidet sich Antimon krystallinisch aus, und man findet dasselbe gewöhnlich in einem sehr kleinen Raume beisammen. Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Röhre in ein Becherglas gebracht, die Röhre mit Königswasser ausgewaschen und der Sand mehrere Stunden lang mit rauchendem Königswasser digerirt. Man verdünnt nun mit einer Lösung von Weinsäure, fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff und findet die Menge des Antimons durch Bestimmung des Schwefelgehalts des erhaltenen, vollständig getrockneten Schwefelantimons.

In der ersten Portion bildeten sich nach einiger Zeit farblose, spiefsige Krystalle, welche Jod enthielten; schon beim Uebergiefsen derselben mit verdünnter Salpetersäure wird Jod frei, was beim Jodäthyl nicht der Fall ist. Wir haben aber bis jetzt diese Krystalle nur in so geringer Menge erhalten, dafs es uns nicht möglich war, eine nähere Untersuchung derselben vorzunehmen. Auch der flüssige Theil enthält noch Jod, welches sogleich ausgeschieden wird, wenn man denselben mit concentrirter Salpetersäure zusammenbringt. Bei der Analyse des flüssigen Theiles mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali setzte sich zuletzt in der Röhre des Chlorcalciumapparates plötzlich Jod ab. Ohne Zweifel bildete sich zuerst Jodkupfer, welches zuletzt, nachdem Alles oxydirt war, durch den noch frei gewor-

denen Sauerstoff und Kupferoxyd zerlegt wurde. Die zweiten, dritten und vierten Portionen waren jedoch ganz frei von Jod.

Es folgen nun die Resultate einiger Analysen der zweiten, dritten und vierten Portion des Destillates :

1. 0,393 Substanz der zweiten Portion gaben :
   0,472 Kohlensäure = 32,74 pC. Kohlenstoff,
   0,266 Wasser = 7,18 „ Wasserstoff.
2. 0,468 Substanz der zweiten Portion gaben :
   0,280 Antimon = 59,82 pC. Antimon.
3. 0,513 Substanz der zweiten Portion gaben :
   0,619 Kohlensäure = 32,88 pC. Kohlenstoff,
   0,323 Wasser = 6,99 „ Wasserstoff.
4. 0,396 Substanz der zweiten Portion gaben :
   0,235 Antimon = 59,42 pC. Antimon.
5. 0,496 Substanz der zweiten Portion, ohne chlorsaures Kali verbrannt, gaben :
   0,560 Kohlensäure = 30,78 pC. Kohlenstoff,
   0,322 Wasser = 7,24 „ Wasserstoff.
6. 0,421 Substanz der dritten Portion gaben :
   0,529 Kohlensäure = 34,27 pC. Kohlenstoff.
7. 0,388 Substanz der dritten Portion gaben bei der Verbrennung ohne chlorsaures Kali :
   0,254 Wasser = 7,26 pC. Wasserstoff.
8. 0,528 Substanz der dritten Portion gaben :
   0,318 Antimon = 60,22 pC. Antimon.
9. 0,446 Substanz der vierten Portion ohne chlorsaures Kali gaben : 0,548 Kohlensäure = 33,52 pC. Kohlenstoff,
   0,291 Wasser = 7,24 „ Wasserstoff.
10. 0,413 Substanz der vierten Portion gaben :
   0,522 Kohlensäure = 34,47 pC. Kohlenstoff,
   0,275 Wasser = 7,28 „ Wasserstoff.
11. 0,399 Substanz gaben :
   0,234 Antimon = 58,70 „ Antimon.

Aus diesen Analysen ergibt sich, dafs die dritte und vierte Portion nicht ganz 1 pC. Kohlenstoff mehr als die zweite enthalten. Wenn man jedoch bedenkt, dafs die Verbindung in hoher Temperatur Antimon verliert, so läfst sich begreifen, dafs die letzten Quantitäten, welche übergehen, etwas mehr Kohlenstoff geben als die zweite Portion, welche jedenfalls als das reinste Product zu betrachten ist. Alle sonstigen Verhältnisse sind aber so übereinstimmend, dafs aufser den obengenannten jodhaltigen Krystallen, bei der Einwirkung des Jodäthyls auf Antimonkalium die Bildung *eines* gleichartigen Productes ohne Anstand angenommen werden kann.

Die erhaltenen Resultate stimmen am besten mit der Formel: C_{12} H_{15} Sb überein.

			2. Portion		3. Port.	4. Portion		
C_{12}	72,0	33,32	32,74	32,88	34,27	33,52	34,47	„
H_{15}	15,0	6,94	7,18	6,99	7,26	7,24	7,28	7,19
Sb	129,2	59,74	59,82	59,42	60,22	58,77	„	„
	216,2	100,60.						

Es kommen demnach auf 3 At. Aethyl 1 Antimon = Ae_3Sb. Das Stibäthyl ist also insofern mit dem Antimonwasserstoff äquivalent, als in dem erstern 3 At. Wasserstoff durch 3 Atom Aethyl vertreten sind; die Zusammensetzung bietet demnach nichts Ueberraschendes dar.

Das Stibäthyl erscheint als ein wasserklares, äufserst dünnflüssiges, das Licht ziemlich stark brechendes Liquidum von unangenehmem zwiebelartigem Geruch, welcher jedoch bald wieder verschwindet; bei — 29° geht es noch nicht in den festen Zustand über. Bringt man an einem Stäbchen einen Tropfen an die Luft, so entsteht ein dicker, weifser Rauch; nach einigen Augenblicken entzündet sich derselbe und verbrennt mit blendendweifser, stark leuchtender Flamme. Es ist schwerer als Wasser, löst sich leicht in Weingeist und Aether. In unserer nächsten Abhandlung werden wir über die specifi-

schen Gewichte des flüssigen und gasförmigen Stibäthyls, sowie über dessen Siedepunkt nähere Mittheilungen machen. Läfst man das Stibäthyl durch eine feine Spitze in reines Sauerstoffgas treten, so verbrennt es mit der glänzendsten Lichtentwicklung. Rauchende Salpetersäure bewirkt ebenfalls eine prachtvolle Verbrennung. Mit Brom vereinigt es sich unter Verpuffung. Läfst man das Stibäthyl mit der Vorsicht in einen Ballon treten, dafs keine Entzündung eintritt, so bildet sich ein weifser Rauch, welcher sich pulverförmig an die Wandungen des Gefäfses anlegt; gleichzeitig entsteht jedoch, und besonders wenn man eine gröfsere Menge auf die genannte Weise oxydiren läfst, eine zähe, farblose, durchsichtige Masse, welche in Aether löslich ist, während der pulverförmige Körper sich nicht in demselben löst; Aether kann daher sehr gut zur Trennung beider Stoffe angewendet werden. Läfst man eine weingeistige Lösung des Stibäthyls in einem lose bedeckten Gefäfse langsam verdunsten, so bleibt eine zähe Masse zurück, welche durch Aether leicht in die genannten zwei Körper zerlegt werden kann. Der in Aether lösliche Theil bleibt nach dem Verdunsten in Gestalt eines zähen, farblosen Syrups zurück, der auf dem Wasserbade nach und nach zu einer durchsichtigen Masse eintrocknet. Die pulverförmige, in Aether unlösliche Substanz löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Die Lösungen reagiren deutlich sauer und scheiden die Kohlensäure aus ihren Verbindungen. Dieser Körper besitzt einen stark bittern Geschmack, sehr ähnlich dem des schwefelsauren Chinins. Sowohl die wässerige als weingeistige Lösung, welche beide leicht filtrirbar und dünnflüssig sind, besitzen die merkwürdige Eigenschaft, beim Erwärmen dick, wie Stärkekleister zu werden und zuletzt zu einer porcellanartigen, leicht zerreiblichen Masse einzutrocknen. Der trockne Rückstand ist in kaltem Wasser und Weingeist wieder leicht löslich und die Lösungen zeigen beim Erwärmen die gleiche Erscheinung. Die wässerige Lösung dieser Substanz, welche

wir vorläufig Stibäthylsäure nennen wollen, giebt mit Schwefelwasserstoff vermischt, einen hellgelben Niederschlag, welcher einen höchst unangenehmen, mercaptanähnlichen, lange anhaftenden Geruch besitzt und sich sehr leicht sowohl in Kali als Schwefelkalium löst. Sättigt man die wässerige Lösung der Stibäthylsäure genau mit Kali und dann mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein äufserst leicht lösliches Sulfosalz, welches eine grofse Neigung zu krystallisiren besitzt. Wird der Schwefelniederschlag unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet, so erscheint er als ein sehr schönes, hellgelbes Pulver; im Wasserbade verändert er seine Farbe und wird braun wie Kermes. Rauchende Salpetersäure zersetzt die Substanz unter Feuererscheinung; beim Erhitzen derselben über der Spirituslampe erhält man ein flüssiges Destillationsproduct, welches alle Eigenschaften des Schwefeläthyls besitzt, und als Rückstand bleibt Schwefelantimon.

Vermischt man die wässerige Lösung der Stibäthylsäure mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich augenblicklich eine gelbliche, ölige, schwere Flüssigkeit aus. Dieselbe ist in reinem Wasser löslich; setzt man aber zu der Lösung wieder concentrirte Salzsäure, so erhält man sogleich wieder die ölige Substanz.

Die syrupartige Masse, welche nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung zurückbleibt und welche gleichzeitig mit der Stibäthylsäure bei der freiwilligen Oxydation gebildet wird, ist im Wasser kaum löslich, sie löst sich aber, wie schon angegeben, leicht in Aether und eben so auch in Weingeist, auch wird sie von einer wässerigen Kalilösung leicht aufgenommen. Wird dieselbe alkalische Lösung einige Zeit digerirt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach übersättigt, so entsteht ein weifser Niederschlag, welcher mit concentrirter Salzsäure sogleich eine flüssige, in Wasser untersinkende Chlorverbindung bildet.

Kalte verdünnte Salpetersäure zeigt auf das Stibäthyl keine Wirkung. Beim Erwärmen aber erfolgt unter schwacher Entwickelung von salpetriger Säure vollständige Lösung. Wird dieselbe gelinde verdunstet, so erhält man sehr schöne, durchsichtige Krystalle, welche in salpetersäurehaltigem Wasser schwer löslich sind, sich aber sehr leicht in reinem Wasser lösen. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt die Verbindung in ausgezeichnet schönen, grofsen, rhomboïdalen Krystallen; dieselben besitzen einen bittern Geschmack, reagiren schwach sauer auf Lackmus und schmelzen schon bei 40—50° zu einer schweren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer durchsichtigen, krystallinischen Masse erstarrt. Wird dieselbe mit wenig Wasser übergossen, so wird sie weifs und nach einiger Zeit erhält man wieder die ursprünglichen Krystalle. Diese Verbindung ist ein salpetersaures Salz; Schwefelsäure scheidet aus derselben Salpetersäure aus, und setzt man zu einem Krystall etwas grünen Vitriol, dann Wasser und Schwefelsäure, so erhält man die bekannte Reaction auf Salpetersäure.

Wir übergehen weitere Reactionsversuche, deren wir noch mehrere mittheilen könnten. Das Gesagte mag vor der Hand genügen zum Beweise, dafs das Stibäthyl alle Eigenschaften eines selbstständigen Radicales, gleich dem Kakodyl, besitzt, und wir hoffen, bald nähere Mittheilungen über die verschiedenen Verbindungen machen zu können. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs auch Methyl und Amyl auf gleiche Weise mit dem Antimon verbunden werden können; auch lassen sich wahrscheinlich andere Metalle nach derselben Methode in organische Verbindungen überführen.

II. Abhandlung *).

Bevor wir unsere Untersuchungen über die Verbindungen des Stibäthyls beschreiben, ergänzen wir die in unserer ersten Abhandlung mitgetheilten physikalischen Eigenschaften durch die Angabe seines Siedepunctes und seines specifischen Gewichtes in flüssiger und gasförmiger Gestalt. Zur Bestimmung des Siedepunctes bedienten wir uns circa 5 Loth reinen Stibäthyls; dasselbe wurde in einer Atmosphäre von Kohlensäure in eine kleine Retorte gebracht und die Destillation im Sandbade mit Hülfe des schon in unserer ersten Abhandlung beschriebenen Apparates vorgenommen. Das Stibäthyl fängt bei einem Barometerstand von 730 MM. bei 150° zu kochen an; der Siedepunct steigt aber rasch auf 158,5° und bleibt constant, bis fast der letzte Tropfen übergegangen ist, wenn sich das Thermometer in seinem Dampfe befindet. Das specifische Gewicht des flüssigen Stibäthyls ist bei 60° = 1,3244. Zur Ermittlung des specifischen Gewichtes seines Dampfes bedienten wir uns der Dumas'schen Methode, nur benutzten wir dazu einen mit Chloräthylgas gefüllten Ballon. Die Füllung geschah auf folgende Weise: der Ballon wurde durch Eintauchen in warmes Wasser auf 40—45° erwärmt, hierauf die Spitze desselben in Chloräthyl getaucht und gleichzeitig der Ballon durch eine Kältemischung unter 0° abgekühlt. Wir liefsen eine bedeutende Quantität Chloräthyl in den Ballon treten, brachten ihn wieder in warmes Wasser und wiederholten die gleiche Operation 5—6mal, bevor die Spitze zugeschmolzen wurde. Der Ballon wurde nun gewogen, hierauf abermals, nachdem die Spitze in einer Atmosphäre von Kohlensäure abgefeilt war, erwärmt und dieselbe dann in Stibäthyl getaucht, welches sich ebenfalls in einer Atmosphäre von Kohlensäure befand. Nachdem eine gehörige Menge Stibäthyl in den Ballon eingetreten war, wurde derselbe, ohne

*) Aus den Mittheil. der Zürcher Naturf. Nro. 51 v. d. Verf. mitgetheilt.

jedoch die Spitze aus dem Kohlensäuregas herauszubringen, in ein Chlorzinkbad gebracht und in demselben bis auf 180° erhitzt. Um die Entzündung der Stibäthyldämpfe zu vermeiden, liefsen wir während der ganzen Operation Kohlensäure durch den Apparat treten, in welchen die Spitze des Ballons mündete. Diese Vorrichtung hat noch den Vorzug, dafs man das Stibäthyl, welches gasförmig entweicht, wieder gewinnt. Als kein Gas mehr ausströmte, wurde die Spitze schnell zugeschmolzen und dann der Ballon gewogen. Das specifische Gewicht des Chloräthylgases ergab sich durch folgende Berechnung:

Barometerstand	733 MM.
Inhalt des Ballons	139 CC.
Gewichtszunahme des Ballons nach der Füllung mit Chloräthylgas bei 38°	0,442 Grm.
Reduction auf 0° und 760 MM.	117 CC.
Spec. Gewicht des Chloräthylgases	2,2292 „
Gewicht eines CC. Chloräthylgases . . .	0,00295 „
Gewicht von 117 CC. Chloräthylgas . . .	0,3387 „
Gewichtszunahme des Ballons nach der Füllung mit Stibäthylgas	0,442 „
Gewicht des Stibäthylgases	0,7807 „
Temperatur des mit Stibäthylgas gefüllten Ballons beim Zuschmelzen	180°
Zurückgebliebenes Chloräthylgas	0°
Reduction des Inhaltes auf 0° und 760 MM.	80,8 CC.
Gewicht eines Liters Luft	1,2991 Grm.
„ „ „ Stibäthylgas	9,6621 „
Specif. Gewicht des Stibäthylgas	7,438 „

oder:

	Maafs	Spec. Gew.
3 At. Aethylgas	6	12,1110
1 „ Antimongas	1	17,8871
1 At. Stibäthylgas	4	29,9981

und $\frac{29,9981}{4} = 7,499.$

Verbindungen des Stibäthyls.

An Verbindungsfähigkeit übertrifft das Stibäthyl, das Kakodyl und die Salzbilder ausgenommen, alle bis jetzt bekannten sowohl einfachen als zusammengesetzten Körper. Es vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff, Schwefel, Selen und den Salzbildern unter bedeutender Wärmeentwicklung, welche sich beim Sauerstoff und dem Chlor momentan bis zur Entzündung steigert. Die Verbindungen mit den genannten Körpern kommen in allen Verhältnissen mit den entsprechenden Kaliumverbindungen überein und lassen sich leicht durch wechselseitige Zersetzung in einander überführen. 1 At. Stibäthyl verbindet sich mit 2 At. Sauerstoff, Schwefel, Selen etc.; höhere oder niedrigere Verbindungsstufen haben wir bis jetzt keine erhalten. Unter gewissen Umständen treten jedoch 2 At. Aethyl aus dem Stibäthyl aus, während ein Radical $C_4 H_5 Sb = Ae Sb$ gebildet wird. Dieses Radical, welches sich mit 5 At. O, S, Chl. etc. vereinigt, wollen wir zur Unterscheidung Aethylstibyl nennen. Es unterscheidet sich von dem Stibäthyl hauptsächlich durch die Unlöslichkeit seiner Schwefelverbindungen in Wasser, während das Schwefelstibäthyl sehr leicht in demselben löslich ist. Alle Verbindungen daher, welche nur Spuren von Aethylstibyl enthalten, geben sogleich mit Schwefelwasserstoff einen gelben, höchst unangenehm riechenden Niederschlag. Wir werden in unserer nächsten Abhandlung das Aethylstibyl und seine Verbindungen beschreiben.

Stibäthyl und Sauerstoff.

Bringt man Stibäthyl aus einer Spitze in reines Sauerstoffgas, so entzündet es sich momentan und verbrennt mit blendendweifsem Lichte; das gleiche erfolgt auch in der Luft, nur tritt die Entzündung erst nach einigen Secunden ein, während vorher ein dicker, weifser Rauch entsteht. Findet hingegen die Oxydation langsam statt, so erhält man, wie bereits in unserer

ersten Abhandlung angegeben wurde, neben einer durchsichtigen, syrupdicken Masse, noch ein weifses, in Aether unlösliches Pulver, welches wir vorläufig Stibäthylsäure genannt haben. Die Zusammensetzung dieser Säure ist : $(C_4 H_5 Sb) O_5$; sie ist daher Aethylstibylsäure. Die syrupdicke Masse besteht aus : $(C_{12} H_{15} Sb) O_2$; wir nennen diese Verbindung Stibäthyloxyd und bezeichnen dieselbe mit Stä O_2. Es hält schwer, das Stibäthyloxyd durch directe Oxydation rein, d. h. es vollkommen frei von der sich gleichzeitig bildenden Aethylstibylsäure zu erhalten. Am reichlichsten gewinnt man das Stibäthyloxyd direct, wenn man eine verdünnte weingeistige Lösung in einem lose bedeckten Becherglase langsam verdunsten läfst; dabei bildet sich nur wenig Aethylstibylsäure, während durch Verdunstung der ätherischen Stibäthyllösung die letztere in überwiegender Menge entsteht. Den Rückstand behandelt man mit Aether, welcher das Stibäthyloxyd löst; dasselbe enthält jedoch noch Aethylstibylsäure; die vollständige Trennung von derselben gelingt nur durch wiederholtes Auflösen in Aether und Verdunstung der ätherischen Lösung. Das Stibäthyloxyd ist rein, wenn seine wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gefärbt oder getrübt wird; ist nur eine Spur von Aethylstibylsäure zugegen, so färbt sie die Lösung sogleich gelb. Unter Wasser geht die Oxydation des Stibäthyls nur äufserst langsam von statten, wefshalb man auch dasselbe am besten unter einer Schicht von Wasser aufbewahrt. Am reinsten und am leichtesten erhält man das Stibäthyloxyd aus seiner schwefelsauren Verbindung. Dieselbe wird, in Wasser gelöst, mit Barytwasser versetzt, die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung langsam auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, in welchem sich eine Verbindung von Stibäthyloxyd mit Baryt löst, welche durch Einleiten von Kohlensäure zersetzt wird. Man filtrirt nun vom kohlensauren Baryt ab und erhält nach dem Verdunsten der weingeistigen Lösung

das reine Stibäthyloxyd. Auf gleiche Weise läfst sich dasselbe auch aus dem salpetersauren Salze darstellen. Schüttelt man eine weingeistige Lösung von Stibäthyl mit fein geriebenem Quecksilberoxyd im Ueberschufs, so bildet sich unter rascher Reduction des Oxyds, welche jedoch mit keiner bemerkbaren Wärmeentwicklung verbunden ist, reines Stibäthyloxyd; Schwefelwasserstoff reagirt nicht im geringsten auf dasselbe.

In seinem reinsten Zustande erscheint das Stibäthyloxyd als eine zähe, vollkommen wasserhelle, durchsichtige Masse ohne Spuren von Krystallisation. Läfst man es mehrere Tage unter der Glocke über Schwefelsäure stehen, so wird es ziemlich fest; es erweicht aber wieder auf dem Wasserbade. Es ist in Wasser und Weingeist leicht, und auch in Aether, jedoch in geringerer Menge, löslich. Das Stibäthyloxyd besitzt einen stark bittern Geschmack, welcher dem des schwefelsauren Chinins sehr ähnlich ist; es scheint nicht giftig zu seyn, denn selbst gröfsere Mengen in der wässerigen Lösung innerlich genommen bewirken nicht einmal Neigung zum Erbrechen. An der Luft erleidet das Stibäthyloxyd keine Veränderung; es ist nicht flüchtig. Wird es in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, so entweichen dicke weifse Dämpfe, welche mit heller Flamme verbrennen, während ein antimon- und kohlehaltiger Rückstand bleibt; der gröfste Theil des Antimons wird jedoch durch die Destillationsproducte entfernt. Kalium reducirt das Stibäthyloxyd bei gelinder Erwärmung unter Abscheidung von Stibäthyl. Rauchende Salpetersäure zersetzt es unter heftiger Feuererscheinung; von verdünnter wird es aber ohne Gasentwicklung gelöst. In concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Zersetzung löslich. Leitet man über Stibäthyloxyd trocknes salzsaures Gas, so bildet sich unter starker Wärmeentwicklung Wasser und Chlorstibäthyl. Wässerige Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäuren führen es augenblicklich in die entsprechenden Haloidverbindungen über. Schwefelwasserstoff ist ohne sichtbare Einwirkung; nach dem

Verdunsten der mit demselben gesättigten Lösung von Stibäthyloxyd erhält man Krystalle von Schwefelstibäthyl.

Die Zusammensetzung des Stibäthyloxyds ergab sich durch die Analysen der salpetersauren und schwefelsauren Verbindungen, welche bei den betreffenden Salzen mitgetheilt sind. Es besteht aus :

12	Atomen	Kohlenstoff	72	31,04
15	„	Wasserstoff	14	6,46
1	„	Antimon	129	55,60
2	„	Sauerstoff	16	6,90
			232	100,00.

Das Stibäthyloxyd verhält sich ganz wie eine unorganische Basis und gibt selbst mit den stärksten Säuren, wie Schwefelsäure und Salpetersäure, krystallisirbare Salze. Wir haben bis jetzt nur wenige Verbindungen untersucht; sie scheinen sämmtlich in Wasser leicht löslich zu seyn, wenigstens erhält man in der Lösung des salpetersauren Stibäthyloxyds durch kein Salz einer andern Säure einen Niederschlag.

Salpetersaures Stibäthyloxyd.

Man erhält das salpetersaure Stibäthyloxyd entweder direct durch Sättigen der verdünnten Salpetersäure mit Stibäthyloxyd, oder durch Auflösen des Stibäthyls in der ebenfalls verdünnten Säure. Das Stibäthyl löst sich in der mäfsig erwärmten Säure ganz wie ein Metall auf, indem sich von demselben fortwährend Blasen von Stickstoffoxyd entwickeln; es scheidet sich jedoch jedesmal, auch wenn man sehr verdünnte Säure anwendet, nebenbei eine kleine Menge Antimonoxyd aus, welche man durch Filtration von der Lösung trennen mufs. Da das salpetersaure Stibäthyloxyd in überschüssiger Salpetersäure schwer löslich ist, so kann man das Salz leicht durch gelindes Abdampfen aus der sauren Flüssigkeit in Krystallen gewinnen. Concentrirt man die saure Lösung auf dem Wasserbade stark, so scheidet sich die Verbindung in öligen Tropfen aus, welche sich auf dem Boden des Gefäfses ansammeln und beim Erkalten kry-

stallinisch erstarren. Das von der sauren Mutterlauge befreite Salz wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhält ausgezeichnet schöne, grofse, rhomboidale Krystalle, welche in Wasser leicht, in Weingeist schwerer und in Aether kaum löslich sind. Die Lösungen reagiren sauer auf Lackmus und besitzen den gleichen bittern Geschmack wie das Stibäthyloxyd, welcher übrigens allen Verbindungen des Stibäthyls eigenthümlich ist. Das Salz schmilzt bei 62°5 zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 57° zu einer blendend weifsen, krystallinischen Masse erstarrt; beim Erhitzen verpufft es wie ein Gemenge eines salpetersauren Salzes mit Kohle. Concentrirte Schwefelsäure scheidet augenblicklich die Salpetersäure aus, und vermischt man die wässerige Lösung des Salzes mit concentrirter Salzsäure, so erhält man Chlorstibäthyl als eine farblose, ölige Flüssigkeit. Schwefelwasserstoff ist ohne Reaction auf die Verbindung.

Analyse. Die Verbrennung der Verbindung geschah durch Kupferoxyd, welches mit metallischem Kupfer gemengt war. Zur Bestimmung der Salpetersäure wurde die wässerige, mit Barytwasser gemischte Lösung des Salzes auf dem Wasserbade zur Trocknifs verdunstet. Der Rückstand wurde mit absolutem Weingeist vermischt und durch Einleiten von Kohlensäure die Verbindung des Stibäthyloxyds mit Baryt zersetzt; hierauf wurde das Ganze auf ein Filter gebracht, der Rückstand auf demselben einigemal mit Weingeist ausgewaschen, derselbe dann mit Wasser behandelt und aus der filtrirten Lösung der Baryt durch Schwefelsäure gefällt.

1. 0,732 Grm. Substanz gaben :

0,599 Grm. Kohlensäure = 22,26 pC. Kohlenstoff,
0,300 „ Wasser = 4,55 „ Wasserstoff.

2. 0,541 Grm. Substanz gaben :

0,431 Grm. Kohlensäure = 21,60 pC. Kohlenstoff,
0,226 „ Wasser = 4,62 „ Wasserstoff.

3. 1,025 Grm. Substanz gaben :

0,714 Grm. schwefels. Baryt = 32,20 „ Salpetersäure.

4. 0,768 Grm. Substanz gaben :

0,320 Grm. Wasser = 4,62 „ Wasserstoff.

Die Verbindung besteht daher aus :

				gefunden		
12 At.	Kohlenstoff	72	21,40	22,26	21,60	„
15 „	Wasserstoff	15	4,41	4,55	4,62	4,62
1 „	Antimon	129	37,94	„	„	„
2 „	Sauerstoff	16	4,87	„	„	„
2 „	Salpetersäure	108	31,78	32,20	„	„
		340	100,00.			

Die Formel ist daher : Stä O_2, 2 NO_5.

Da die salpetersaure Verbindung sehr leicht vollkommen rein zu erhalten ist, so eignet sie sich sehr zweckmäfsig zur Darstellung anderer, namentlich der Haloïdverbindungen des Stibäthyls.

Schwefelsaures Stibäthyloxyd.

Auch diese Verbindung läfst sich direct darstellen; man erhält sie jedoch am reinsten durch genaue Zersetzung des Schwefelstibäthyls mit schwefelsaurem Kupferoxyd; beide Körper werden in der wässerigen Lösung angewandt. Das schwefelsaure Salz ist in Wasser äufserst leicht löslich und krystallisirt daher erst aus der syrupdicken Flüssigkeit in kleinen, ganz weifsen Krystallen; Ueberschufs von Schwefelsäure verhindert die Krystallisation, ohne jedoch eine Zersetzung auf das Stibäthyloxyd auszuüben. Die Krystalle werden zwischen Papier gepreſst und hierauf unter der Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Dieselben erleiden bei 100° keinen Verlust; sie werden aber weich und schmelzen in einer etwas höhern Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit. Auch dieses Salz besitzt einen bittern, lange anhaltenden Geschmack, ist geruchlos, in Wein-

geist ziemlich leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung zugleich Chlorstibäthyl.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wurde das Salz in Wasser gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Baryt gefällt. Fällt man mit Chlorbarium, so mufs der schwefelsaure Baryt einigemal mit Weingeist ausgewaschen werden, um das anhängende Chlorstibäthyl zu entfernen.

1. 0,388 Grm. Substanz gaben :
0,290 Grm. schwefels. Baryt = 25,45 pC. Schwefelsäure.
2. 0,396 Grm. Substanz gaben :
0,297 Grm. schwefels. Baryt = 25,58 pC. Schwefelsäure.

12 At.	Kohlenstoff	72	23,08		
15 „	Wasserstoff	15	4,80		
1 „	Antimon	129	41,03		
2 „	Sauerstoff	16	5,46		
2 „	Schwefelsäure	80	25,63	25,45	25,58
		312	100,00.		

Stä O_2, 2 SO_3.

Stibäthyl und Schwefel.

Bringt man Stibäthyl und Schwefel unter Wasser zusammen, so findet die Verbindung sogleich unter Wärmeentwicklung statt, erhitzt man das Ganze, gielst man die wässerige Lösung vom überschüssigen Schwefel ab und verdunstet man dieselbe, so erhält man das Schwefelstibäthyl in Krystallen. Am schnellsten gewinnt man diese Verbindung, wenn man eine ätherische Stibäthyllösung in einem kleinen Kolben mit gewaschenen und wiedergetrockneten Schwefelblumen kocht. Gielst man die noch warme ätherische Lösung vom überschüssigen Schwefel ab, so erstarrt nach wenigen Minuten die ganze Flüssigkeit zu einem Haufwerk blendend weifser Krystallnadeln. Man läfst nun die ätherische Mutterlauge ablaufen, bringt die Krystallmasse einige Zeit mit der Luft in Berührung, damit sich das noch anhängende Stibäthyl oxydiren kann, löst sie dann wieder in

warmem Aether und erhält durch mehrmaliges Umkrystallisiren die vollkommen reine Verbindung.

Das Schwefelstibäthyl ist die schönste Stibäthylverbindung, welche wir bis jetzt zu untersuchen Gelegenheit hatten. Getrocknet erscheint dasselbe als eine sehr voluminöse, silberglänzende Krystallmasse von unangenehmem, schwach mercaptanähnlichem, lang anhaltendem Geruch und von bitterm, schwach an Schwefelkalium erinnernden Geschmack. In Wasser und Weingeist ist das Schwefelstibäthyl leicht löslich, ebenso in warmem, aber schwer löslich in kaltem Aether; es schmilzt erst über 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. An der Luft erleidet das vollkommen trockene Schwefelstibäthyl keine Veränderung. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunct hinaus, so zersetzt es sich unter Bildung eines flüssigen Productes, welches die gröfste Aehnlichkeit mit Schwefeläthyl hat. Bringt man in geschmolzenes Schwefelstibäthyl ein Stückchen Kalium, so entwickeln sich augenblicklich Dämpfe von Stibäthyl, welche sich an der Luft entzünden.

Die wässerige Lösung des Schwefelstibäthyls fällt alle Metallsalze als Schwefelmetalle und es eignet sich daher diese Verbindung am besten zur Darstellung der Stibäthyloxydsalze. Verdünnte Säuren entwickeln sogleich Schwefelwasserstoff. Mit einem Worte : das ganze Verhalten dieser Verbindung ist so analog dem des Schwefelkaliums, dafs die Analogie zwischen diesem und Schwefelnatrium nicht gröfser gedacht werden kann.

Die Verbrennung wurde auf gewöhnliche Weise mit Kupferoxyd vorgenommen und der Schwefel ganz wie bei den Schwefelmetallen, durch Oxydation mit starker Salpetersäure bestimmt. Rauchende Säure kann nicht angewandt werden, weil diese eine Entzündung bewirkt, am besten eignet sich eine Säure von 1,42 spec. Gewicht: im Anfange scheidet sich aber immer ein Theil Schwefel aus.

1. 0,640 Grm. Substanz gaben :

0,682 Grm. Kohlensäure = 29,06 pC. Kohlenstoff,
0,360 „ Wasser = 6,25 „ Wasserstoff.

2. 0,625 Grm. Substanz gaben :

0,666 Grm. Kohlensäure = 29,12 „ Kohlenstoff,
0,352 „ Wasser = 6,24 „ Wasserstoff.

3. 0,718 Grm. Substanz gaben :

0,060 Grm. Schwefel und
0,250 „ schwefels. Baryt = 13,09 „ Schwefel.

4. 0,465 Grm. Substanz gaben :

0,025 Grm. Schwefel und
0,268 „ schwefels. Baryt = 13,02 „ Schwefel.

12 At.	Kohlenstoff	72	29,03	29,06	29,12
15 „	Wasserstoff	15	6,05	6,25	6,24
1 „	Antimon	129	52,01	51,60	51,62
2 „	Schwefel	32	12,91	13,09	13,02
		248	100,00	100,00	100,00.

Formel : Stä S_2.

Stibäthyl und Selen.

Selen verhält sich zu Stibäthyl ganz wie Schwefel. Kocht man eine ätherische Stibäthyllösung mit gefälltem Selen, so krystrallisirt das Selenstibäthyl während dem Erkalten ganz wie das Schwefelstibäthyl, mit dem es überhaupt in seinen wesentlichsten Eigenschaften übereinkommt. An der Luft erleidet aber das Selenstibäthyl sehr bald eine Zersetzung, indem Selen abgeschieden wird. Wir haben diese Verbindung nicht analysirt, weil wir überzeugt sind, dafs sie dieselbe Zusammensetzung, wie das Schwefelstibäthyl hat.

Das Selenstibäthyl besteht daher aus :

12	At.	Kohlenstoff	72	24,32
15	„	Wasserstoff	15	5,06
1	„	Antimon	129	43,59
2	„	Selen	80	27,03
			296	100,00.

Formel : Stä Se_2.

Stibäthyl und Jod.

Jod und Stibäthyl vereinigen sich unter Wasser augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung. Setzt man zu einer ätherischen Stibäthyllösung Jod, so findet momentan ein heftiges Kochen statt und das Jod verschwindet eben so schnell, als wenn es in eine reine Kalilösung gebracht wird. Man stellt die Jodverbindung am vortheilhaftesten dar, indem man zu einer weingeistigen Lösung von Stibäthyl, welche man in eine Kältemischung bringt, in kleinen Quantitäten so lange Jod setzt, als dessen Farbe verschwindet und die erhaltene, vollkommen farblose Lösung der freiwilligen Verdunstung überläfst. Das Jodstibäthyl krystallisirt aus der Lösung in vollkommen farblosen, durchsichtigen, oft ½" langen Nadeln, die man, um die Verbindung vollkommen rein zu erhalten, zuerst aus der weingeistigen und dann aus der ätherischen Lösung umkrystallisirt; dieſs ist nöthig, weil sich fast immer noch eine kleine Menge eines in Aether unlöslichen, gelbgefärbten Pulvers bildet, welches eine Verbindung von Jod mit Aethylstibyl ist. In unserer ersten Abhandlung haben wir angeführt, dafs öfters im Stibäthyl farblose Krystalle erscheinen, welche Jod enthalten, diese Krystalle sind Jodstibäthyl. Dasselbe besitzt einen schwachen Geruch nach Stibäthyl und einen stark bittern Geschmack. Von Weingeist und Aether wird es sehr leicht aufgenommen; auch im Wasser ist es, ohne eine Zersetzung zu erleiden, löslich. Aus der heifs gesättigten, wässerigen Lösung scheidet sich der gröfste Theil wieder in Krystallen aus; eine Jodbestimmung der aus der

wässerigen Lösung ausgeschiedenen Verbindung gab das gleiche Resultat, wie die Analyse der aus Weingeist oder Aether erhaltenen Krystalle. Das Jodstibäthyl schmilzt bei 70,5° zu einer vollkommen farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche bei der gleichen Temperatur wieder krystallinisch erstarrt; erhitzt man dasselbe auf 100° und läfst man es längere Zeit in dieser Temperatur, so sublimirt ein kleiner Theil unverändert, erhöht man aber die Temperatur nur mäfsig, so tritt die Zersetzung unter Bildung dicker, weifser Dämpfe ein; eine Jodausscheidung wird dabei nicht beobachtet. Kalium bewirkt im geschmolzenen Jodstibäthyl augenblicklich die Reduction. Gegen Metallsalze verhält sich das Jodstibäthyl ganz wie eine Lösung von Jodkalium. In einer Sublimatlösung bewirkt Jodstibäthyl einen rothen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschufs desselben wieder vollständig löst. Salzsäure zersetzt das Jodstibäthyl augenblicklich unter Bildung von Chlorstibäthyl; Chlor und Brom setzen das Jod in Freiheit; das Gleiche bewirkt Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Stibäthyloxyd. Concentrirte Schwefelsäure verhält sich zu Jodstibäthyl wie zu Jodkalium; es entwickelt sich sogleich ein dicker Dampf von Jodwasserstoff; gleichzeitig wird Jod frei unter Bildung von schwefliger Säure.

Die Verbrennung geht mit Kupferoxyd leicht von statten, wenn der vordere Theil der Verbrennungsröhre mit Kupferdrehspänen angefüllt wird. Die Jodbestimmung geschah durch salpetersaures Silberoxyd. Die im Wasserbade geschmolzene Verbindung wurde in Weingeist gelöst und die Lösung durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Es wurde zuerst die weingeistige Lösung des salpetersauren Stibäthyloxyds an einem dunkeln Orte abfiltrirt und das Jodsilber anfangs mit ein wenig Weingeist und dann mit Wasser ausgewaschen.

1. 1,160 Grm. Substanz gaben :

0,636 Grm. Kohlensäure = 14,94 pC. Kohlenstoff,

0,344 „ Wasser = 3,28 „ Wasserstoff.

2. 1,462 Grm. Substanz gaben :
0,805 Grm. Kohlensäure = 15,05 pC. Kohlenstoff,
0,431 „ Wasser = 3,21 „ Wasserstoff.
3. 1,213 Grm. Substanz gaben :
0,648 Grm. Kohlensäure = 14,60 pC. Kohlenstoff,
0,358 „ Wasser = 3,24 „ Wasserstoff.
4. 1,105 Grm. Substanz gaben :
0,610 Grm. Kohlensäure = 15,11 pC. Kohlenstoff.
5. 0,641 Grm. Substanz gaben :
0,190 Grm. Wasser = 3,26 pC. Wasserstoff.
6. 0,400 Grm. Substanz gaben :
0,405 Grm. Jodsilber = 54,07 pC. Jod.
7. 0,560 Grm. Substanz gaben :
0,560 Grm. Jodsilber = 54,18 pC. Jod.
8. 0,600 Grm. Substanz gaben :
0,596 Grm. Jodsilber = 53,70 pC. Jod.

				gefunden			
12 At.	Kohlenstoff	72	15,32	14,94	15,05	14,60	15,11
15 „	Wasserstoff	15	3,19	3,27	3,21	3,24	3,26
1 „	Antimon	129	27,45	27,72	27,56	27,46	„
2 „	Jod	254	54,04	54,07	54,18	53,70	„
		470	100,00	100,00	100,00	100,00.	

Formel : Stä J_2.

Stibäthyl und Brom.

Bringt man in Brom Stibäthyl, so entzündet sich jeder Tropfen, welcher mit dem Brom in Berührung kommt. Das reine Bromstibäthyl erhält man leicht auf folgende Weise : Zu einer weingeistigen Stibäthyllösung fügt man nach und nach so lange eine frisch bereitete, weingeistige Lösung von Brom, als noch dessen Farbe verschwindet. Um eine zu heftige Einwirkung zu vermeiden, mufs das Gefäfs, in welchem sich die Stibäthyllösung befindet, durch Eis abgekühlt werden. Man ver-

mischt nun die Lösung mit einer grofsen Menge Wasser, wodurch die Bromverbindung als eine vollkommen farblose, wasserklare, durchsichtige, schwere Flüssigkeit gefällt wird. Dieselbe wird noch einigemal mit Wasser gewaschen, dann auf Chlorcalcium gestellt und nach einigen Tagen von demselben abgegossen. Auch kann man, um die Verbindung zu reinigen, dieselbe mehrmals aus der weingeistigen Lösung durch Wasser fällen. Das Bromstibäthyl erscheint als eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,953 spec. Gewicht bei 17°, welche bei — 10° zu einer schneeweifsen, krystallinischen Masse erstarrt; es riecht unangenehm terpentinartig, reizt beim Erwärmen stark zu Thränen und bewirkt heftiges Niefsen, ähnlich wie Chloral. In Wasser ist es gänzlich unlöslich, es löst sich aber leicht in Weingeist und Aether; aus der weingeistigen Lösung wird es durch Wasser vollständig gefällt. Das Bromstibäthyl ist nicht flüchtig, und selbst mit Wasserdämpfen geht nichts über. Es brennt mit weifser Flamme unter Enwicklung stark saurer Dämpfe; unterwirft man es einer Destillation, so erhält man, neben andern Producten, eine stark rauchende Flüssigkeit von unerträglichem Chloralgeruch. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Verbindung unter Entwicklung bromwasserstoffsaurer Dämpfe; Chlor scheidet augenblicklich das Brom aus. Gegen Metallsalze verhält sich die weingeistige Lösung des Bromstibäthyls ganz wie Bromkalium.

Das Bromstibäthyl wurde wie die Jodverbindung analysirt.

1. 0,784 Grm. Substanz gaben :

0,543 Grm. Kohlensäure = 18,87 pC. Kohlenstoff,
0,309 „ Wasser = 4,35 „ Wasserstoff.

2. 0,590 Grm. Substanz gaben :

0,412 Grm. Kohlensäure = 19,05 pC. Kohlenstoff,
0,224 „ Wasser = 4,25 „ Wasserstoff.

3. 1,358 Grm. Substanz gaben :

0,962 Grm. Kohlensäure = 18,94 pC. Kohlenstoff,
0,491 „ Wasser = 4,01 „ Wasserstoff.

4. 0,497 Grm. Substanz gaben:
0,496 Grm. Bromsilber = 42,42 pC. Brom.

5. 0,589 Grm. Substanz gaben:
0,593 Grm. Bromsilber = 42,63 pC. Brom.

				gefunden		
12 At.	Kohlenstoff	72	19,15	18,87	19,05	18,94
15 „	Wasserstoff	25	4,00	4,35	4,25	4,01
1 „	Antimon	129	34,30	34,36	34,07	„
2 „	Brom	160	42,55	42,42	42,63	„
		376	100,00	100,00	100,00.	

Formel: Stä Br_2.

Stibäthyl und Chlor.

Läfst man in einen mit Chlorgas gefüllten Ballon aus einer engen Röhre Tropfen von Stibäthyl fallen, so entzünden sich dieselben im Momente der Berührung und verbrennen mit heller, rufsiger Flamme. Bringt man über Quecksilber in trocknes, chlorwasserstoffsaures Gas Stibäthyl, so steigt sogleich das Quecksilber, das Volumen vermindert sich um die Hälfte, das rückständige Gas ist Wasserstoffgas, während sich Chlorstibäthyl gebildet hat. Man bemerkt an den Stellen, an welchen das Stibäthyl das Gas berührt, eine fortwährende Entwicklung von Gas, während im gleichen Verhältnifs das Quecksilber steigt. Uebergiefst man das Stibäthyl mit rauchender Salzsäure, so bildet sich ebenfalls unter Entwicklung von Wasserstoffgas Chlorstibäthyl; im Anfange färbt sich das Stibäthyl auf der Oberfläche dunkel, zuletzt aber erscheint das Chlorstibäthyl vollkommen farblos. Man erhält die Verbindung rein und leicht, wenn man die concentrirte Lösung des reinen, salpetersauren Stibäthyloxyds mit starker Salzsäure mischt; es fällt sogleich das Chlorstibäthyl nieder und sammelt sich auf dem Boden als eine farblose

Flüssigkeit an. Man reinigt die Verbindung auf gleiche Weise, wie das Bromstibäthyl. Uebrigens gehen alle bereits beschriebenen Verbindungen durch Behandlung mit Salzsäure in Chlorstibäthyl über. Dasselbe ist eine vollkommen farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,540 spec. Gewicht bei 17°. Es riecht stark terpentinartig, schmeckt bitter wie Stibäthyloxyd, ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist und Aether; bei — 12° ist es noch flüssig. Kocht man das Chlorstibäthyl mit Wasser, so scheint sich mit den Wasserdämpfen eine kleine Menge unverändert zu verflüchtigen. Bei der Destillation für sich zeigt es ähnliche Erscheinungen, wie das Bromstibäthyl. Concentrirte Schwefelsäure auf Chlorstibäthyl gebracht entwickelt augenblicklich chlorwasserstoffsaures Gas unter starker Wärmeentwicklung, während umgekehrt Chlorwasserstoffsäure aus der Lösung des schwefelsauren Stibäthyloxyds Chlorstibäthyl fällt; die Ursache liegt in dessen Unlöslichkeit. Im Uebrigen verhält sich das Chlorstibäthyl wie Chlorkalium oder Chlornatrium.

Die Analyse geschah auf gleiche Weise, wie die des Jod- und Bromstibäthyls.

1. 0,458 Grm. Substanz gaben :
0,421 Grm. Kohlensäure = 25,11 pC. Kohlenstoff,
0,230 „ Wasser = 5,55 „ Wasserstoff.
2. 0,381 Grm. Substanz gaben :
0,350 Grm. Kohlensäure = 25,04 pC. Kohlenstoff,
0,190 „ Wasser = 5,48 „ Wasserstoff.
3. 0,697 Grm. Substanz gaben :
0,642 Grm. Kohlensäure = 25,11 pC. Kohlenstoff,
0,340 „ Wasser = 5,41 „ Wasserstoff.
4. 0,544 Grm. Substanz gaben :
0,540 Grm. Chlorsilber = 24,63 pC. Chlor.
5. 0,336 Grm. Substanz gaben :
0,330 Grm. Chlorsilber = 24,28 pC. Chlor.

6. 0,672 Grm. Substanz gaben :
0,660 Grm. Chlorsilber = 24,20 pC. Chlor.

					gefunden		
12 At.	Kohlenstoff	72	25,17		25,11	25,04	25,11
15 »	Wasserstoff	15	5,25		5,55	5,48	5,41
1 »	Antimon	129	45,45		45,27	45,20	45,28
2 »	Chlor	71	24,72		24,63	24,28	24,20
		287	100,00		100,00	100,00	100,00

Formel : Stä Cl_2.

Stibäthyl und Cyan.

Bringt man genau 2 At. Cyanquecksilber und 1 At. Schwefelstibäthyl, beide in der wässerigen Lösung zusammen, so besitzt die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit in einem auffallenden Grade den Geruch und Geschmack der Blausäure; gegen Metallsalze verhält sich dieselbe wie eine Lösung von Cyankalium, salpetersaures Silberoxyd fällt sogleich Cyansilber. Vermischt man die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxyd-oxydulsalz, so bildet sich augenblicklich Berlinerblau, und setzt man zu der vom Berlinerblau abfiltrirten Flüssigkeit Salzsäure, so fällt Chlorstibäthyl nieder. Aus diesen Reactionen geht hervor, dafs die Lösung Cyanstibäthyl enthält. Läfst man jedoch dieselbe 24 Stunden stehen, so erhält man die Reactionen nicht mehr, und namentlich findet keine Fällung von Berlinerblau mehr statt, schneller noch verschwinden die Reactionen beim Erwärmen der Flüssigkeit. Hieraus folgt, dafs nach einiger Zeit eine Umsetzung stattfindet, in deren Folge das Cyanstibäthyl verschwindet. Kocht man die veränderte Flüssigkeit mit Kali, so bemerkt man eine reichliche Entwicklung von Ammoniak.

Wir werden in unserer nächsten Abhandlung, in welcher die Zersetzungsproducte des Stibäthyls und seiner Verbindungen beschrieben werden sollen, nochmals auf das Cyanstibäthyl zurückkommen.

Setzt man Jodstibäthyl zu einer weingeistigen Lösung von Cyanquecksilber, so löst sich das anfangs gefällte Jodquecksilber wieder auf, wenn das Jodstibäthyl in gröfserer Menge hinzugefügt wird. Aus der Lösung krystallisirt während des freiwilligen Verdunstens ein Salz in kleinen, schwefelgelben, glänzenden, harten Krystallen, welche in Wasser und Weingeist vollständig löslich sind. Setzt man zu der wässerigen Lösung etwas verdünnte Salzsäure, so wird sogleich Jodquecksilber gefällt, während gleichzeitig Chlorstibäthyl und Blausäure gebildet werden. Diese Krystalle bestehen ohne Zweifel aus Jodquecksilber und Cyanstibäthyl, entsprechend den Verbindungen des Jodquecksilbers mit Cyankalium.

Ueber die Zusammensetzung des Stibäthyls.

Wirft man einen Blick auf das Stibäthyl, so überrascht zunächst seine enorme Verbindungsfähigkeit mit den negativen Elementen. Versteht man unter einem organischen Radicale ganz allgemein einen bestimmten Atomencomplex gleicher oder verschiedener Elemente auf eine solche Weise verbunden, dafs sich derselbe ganz wie ein Atom eines Elementarstoffs gegen andere Elemente verhält, so ist in der ganzen organischen Chemie, aufser dem Kakodyl, kein Körper bekannt, welcher diese Eigenschaft in einem solchen Grade besitzt, als das Stibäthyl. Ein Körper, welcher sich direct mit den negativen Elementarstoffen, zum Theil unter Feuererscheinung verbindet, der das chlorwasserstoffsaure Gas ganz wie Kalium zersetzt, welcher durch Kalium aus all' seinen Verbindungen und begabt mit allen seinen früheren Eigenschaften wieder ausgeschieden wird, dessen Oxyd sich direct mit den Säuren zu Salzen vereinigt, dessen Schwefelverbindung die Metallsalze fällt, wie Schwefelkalium, mufs mit demselben Rechte, trotz seiner zusammengesetzten Natur, als ein Radical betrachtet werden, wie das Kalium in den entsprechenden Verbindungen, und selbst die Gegner der

Radicaltheorie werden zugestehen müssen, dafs durch die Entdeckung des Stibäthyls, sowie durch die Isolirung des Methyls, Aethyls, Amyls etc. dieselbe an Boden bedeutend gewonnen hat.

Eine andere Frage ist aber: wie sind die einzelnen Atome in einem solchen Radicale wahrscheinlicherweise mit einander verbunden? Und in Beantwortung dieser Frage können selbst die Vertheidiger der Radicaltheorie getheilter Ansicht seyn. In den Verbindungen, welche das Stibäthyl bildet, hat man dasselbe stets als ein Ganzes zu nehmen. Betrachtet man aber seine Zusammensetzung näher, so wird man zunächst dazu geführt, dasselbe mit dem Antimonwasserstoff zu vergleichen, d. h. es als Antimonwasserstoff zu betrachten, in welchem die Wasserstoffatome durch Aethylatome vertreten sind. Mit dem gleichen Rechte kann man das Stibäthyl mit dem Ammoniak vergleichen, ja um so mehr, da in der neuesten Zeit Verbindungen entdeckt wurden, welche Ammoniak darstellen, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Methyl, Aethyl, Amyl ersetzt ist. Diese Analogie verschwindet aber durch die Vergleichung der Stibäthylverbindungen mit denen des Ammoniaks, während die merkwürdigen Basen von Wurtz, sowie die entsprechenden Anilinbasen von Hofmann in ihren Verbindungsverhältnissen mit dem Ammoniak übereinkommen. Die Vertretung des Wasserstoffs im Ammoniak durch Phenyl spricht sehr zu Gunsten der Ansicht, dafs manche organische Basen, namentlich diejenigen, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, wie das Anilin, Toluidin etc., weder Ammoniak, noch Amid enthalten, sondern ganz gleich dem Ammoniak, eigenthümliche Wasserstoffbasen darstellen, welche sich in ihren Verbindungsverhältnissen wie Ammoniak verhalten *). Ammoniak, Methylamin, Aethylamin, Amylamin, sowie die entsprechenden

*) Chemie der organischen Verbindungen II, S. 1834.

Anilinbasen, verbinden sich nicht mit Sauerstoff, Schwefel, den Salzbildern, wenn nicht 1 At. Wasserstoff hinzutritt, und diese Verbindungen enthalten auf 1 At. Basis 1 At. der genannten Elemente. Das Stibäthyl hingegen vereinigt sich direct mit denselben und verhält sich in dieser Beziehung, sowie in seiner Einwirkung auf die Wasserstoffsäuren, ganz wie ein stark positives Metall; nur verbindet sich das Stibäthyl stets mit 2 Atomen der nichtmetallischen Elemente, während z. B. in den entsprechenden Kaliumverbindungen, mit denen die des Stibäthyls ganz übereinkommen, nur 1 At. derselben enthalten ist. In dieser Beziehung unterscheidet es sich auch von dem Kakodyl, mit dem es sonst sehr übereinkommt; denn die Hauptverbindungsreihe des Kakodyls, mit der die des Stibäthyls zu vergleichen ist, enthält auf 1 At. Kakodyl 1 At. Sauerstoff, Schwefel etc. Nach Kolbe ist das Kakodyl ein Radical, in welchem 2 At. Methyl mit 1 At. Arsenik gepaart sind, eine Ansicht, deren Richtigkeit wohl kaum bezweifelt werden kann, und er findet hierin eine wesentliche Stütze für seine Theorie über die Zusammensetzung der zur Dyhenylreihe gehörenden organischen Säuren; so ist z. B. nach Kolbe das Acetyl ein Radical, welches aus 1 At. Methyl gepaart mit 2 At. Kohlenstoff besteht. Das Verbindungsvermögen des Kakodyls bedingt nach dieser Ansicht das Arsenik; das Arsenik vereinigt sich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor etc. und in sämmtliche Verbindungen geht das gepaarte Methyl mit ein. Das Kakodyloxyd ist daher $= (C_2 H_3)_2, AsO$, die Kakodylsäure entspricht der Formel: $(C_2 H_3)_2, AsO_3$ und ganz analog ist die Essigsäure Methyl gepaart mit Kleesäure, daher ihre Formel: $(C_2 H_3), C_2 O_3$. Nach dieser Theorie, welche auch durch andere Thatsachen unterstützt wird, spielt das gepaarte Methyl in den genannten Verbindungen eine ganz indifferente Rolle. Die Verbindungen des Stibäthyls veranlassen uns, der Theorie von Kolbe folgende gegenüber zu stellen: Das Kakodyl ist ein Radical, bestehend aus: Me As gepaart mit 1 At.

Methyl und demnach seine rationelle Formel: (Me As), Me; seine Verbindungsfähigkeit bedingt daher das freie Atom Methyl und nicht das Arsenik. Das Kakodyloxyd entspricht dem Manganoxydul und die Kakodylsäure der Mangansäure. Ebenso besteht das Stibäthyl aus 2 Atomen Aethyl, verbunden mit dem Paarling Ae Sb; folglich seine Formel = (Ae Sb), Ae_2. Die Ursache, warum das Stibäthyl 2 Atome Sauerstoff, Schwefel etc. aufnimmt, liegt in den 2 Atomen freien Aethyls, welche mit AeSb gepaart sind. Treten diese beiden Atome aus, so bleibt der Paarling Aethylstibyl zurück, welcher nun ebenfalls als Radical auftritt. In dem gleichen Verhältnifs verschwindet der positive Charakter der Verbindung; das Antimon wird nun das Bestimmende, und defshalb verbindet sich das Aethylstibyl mit 5 At. Sauerstoff, Schwefel etc. Sollte es gelingen, das Stibäthyl noch höher zu oxydiren, so würde ohne Zweifel eine zweibasische Säure entstehen. Es erklärt sich nach dieser Theorie das gleiche und abweichende Verhältnifs zwischen Kakodyl und Stibäthyl sehr einfach und naturgemäfs. Bis jetzt hat Frankland nicht angegeben, ob die von ihm isolirten Radicale: Methyl, Aethyl, Amyl, die gleichen Verbindungen geben, welche als Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen bekannt sind; es geht jedoch aus seinen Angaben hervor, dafs ihr Verbindungsvermögen mit dem des Methyls im Kakodyl und des Aethyls im Stibäthyl nicht vergleichbar ist, indem sie sich indifferent zu verhalten scheinen. Diese Verschiedenheit kann jedoch nicht überraschen. Im isolirten Zustande verhalten sich die genannten Radicale wie viele Elementarstoffe, welche sich nur mit andern Körpern vereinigen, wenn sie im Momente ihres Freiwerdens aus bestehenden Verbindungen, in welchem Zustande sie noch nicht ihre physikalischen Eigenschaften angenommen haben, mit denselben in Berührung kommen. Im Kakodyl und im Stibäthyl befinden sich Methyl und Aethyl in demselben Zustande, wie die Elemente

im Momente ihrer Ausscheidung, und daher das grofse Verbindungsvermögen.

Es entsteht nun die Frage: läfst sich die Ansicht, welche wir über die Zusammensetzung des Kakodyls und Stibäthyls ausgesprochen haben, auch auf die Radicale übertragen, welche der Ameisensäure, Essigsäure, überhaupt den Dyhenylsäuren zu Grunde liegen, d. h. läfst sich z. B. das Acetyl als ein Radical betrachten, welches aus 2 At. Kohlenstoff gepaart mit 1 At. Methyl $= C_2, C_2 H_3$ besteht, oder soll man in demselben mit Kolbe das Methyl als Paarling annehmen? *)

---

*) Die Existenz von Verbindungen, in welchen Methyl, Aethyl und Amyl als Paarlinge auftreten, ist kaum in Zweifel zu ziehen. Hieher gehören: die Methylunterschwefelsäure, Aethylunterschwefelsäure (Sulfäthylschwefelsäure) etc. Für diese Verbindungen hat Kolbe die Formeln: $(C_2 H_3)$, $S_2 O_5$, $(C_4 H_5)$, $S_2 O_5$ gegeben; ebensogut passen jedoch auch die Formeln: $(C_2H_3, SO_2)SO_3$ und $(C_4H_5, SO_2)SO_3$ entsprechend der Benzidschwefelsäure: $(C_{12} H_5, SO_2)$ SO_3 und Naphtalinschwefelsäure: $(C_{20} H_7, SO_2)$, SO_2, und um so mehr, da die Paarlinge: $C_{12} H_5$, SO_2 und $C_{20} H_7$, SO_2 für sich bekannt sind. Ich benütze diese Veranlassung, um die Resultate einiger Analysen mitzutheilen, welche eine neue Untersuchung des sulfäthylschwefelsauren Baryts geliefert hat. Es wurden hierzu ausgezeichnet schöne Krystalle dieses Salzes angewandt.

0,623 Grm. krystallisirtes, lufttrockenes Salz gaben:
0,388 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,90 pC. Baryt;
0,899 Grm. desselben Salzes gaben:
0,558 Grm. schwefelsauren Baryt = 40,79 pC. Baryt;
0,7035 Grm. bei 100° getrocknetes Salz gaben:
0,464 Grm. schwefelsauren Baryt = 43,38 pC. Baryt;
1,006 Grm. desselben Salzes, bei 160° ausgetrocknet, gaben:
0,664 Grm. schwefelsauren Baryt = 43,34 pC. Baryt.

Die Formel: $BaO, C_4 H_5 S_2 O_5 + HO$ verlangt 41,06 pC. Baryt.
„ „ $BaO, C_4 H_5 S_2 O_5$ verlangt 43,20 pC. Baryt.
„ „ $BaO, C_4 H_5 S_2 O_6$ „ 41,36 „ „

Die Sulfäthylschwefelsäure besteht daher aus: $C_4 H_5, S_2 O_5$. Der Name „Sulfäthylschwefelsäure" kann aber doch beibehalten werden.

Löwig.

Wir glauben, dafs weder für die eine, noch für die andere Ansicht hinreichende Gründe vorliegen, und halten es noch immer für am wahrscheinlichsten, dafs das Acetyl $= C_4 H_3$ ist, ebenso wie das Aethyl $= C_4 H_5$, und dafs erst durch electrolytische oder andere Einwirkung eine Spaltung in C_2 und und $C_2 H_6$ erfolge. Nach Kolbe ist die Essigsäure Methylkleesäure; destillirt man essigsaures Ammoniak mit wasserfreier Phosphorsäure, so erhält man die gleiche Verbindung wie durch Einwirkung von Cyan auf Methyl. Ist dieser Körper Cyanmethyl, wie man allgemein angenommen hat, so erklärt sich die Bildung desselben aus essigsaurem Ammoniak sehr einfach: Kleesäure und Ammoniak bilden Wasser und Cyan, welches letztere sich mit dem gepaarten Methyl vereinigt, und gerade auf die Bildung von Cyanmethyl aus essigsaurem Ammoniak stützt wesentlich Kolbe seine Theorie. Aber dieser Körper läfst sich auch als eine Verbindung von Stickstoff mit Acetyl betrachten und es lassen sich für diese Ansicht mindestens ebenso viel Gründe geltend machen, als für die Formel: Me Cy. Zunächst die vollständige Indifferenz auf den lebenden Organismus; ein Körper, welcher gewissermafsen Blausäure darstellt; nämlich Blausäure, in welcher H durch Methyl vertreten, würde sicher giftige Eigenschaften zeigen. Dann spricht für die Bildung von Stickstoffacetyl das grofse Umsetzungsbestreben des Cyans; ferner die Bildung von ameisensaurem Ammoniak aus wässeriger Blausäure, wenigstens kann dieselbe ebenso zu Gunsten der einen Ansicht geltend gemacht werden, wie die Bildung von Blausäure aus ameisensaurem Ammoniak für die andere. Auch sprechen die wenigen Versuche, welche oben mit dem Cyanstibäthyl angegeben sind, sehr zu Gunsten einer Umsetzung. Vielleicht sind auch folgende Versuche, die wir schon vor längerer Zeit angestellt, geeignet, etwas zur Entscheidung dieser Frage beizutragen.

Erhitzt man bei gelinder Wärme ein inniges Gemenge von

2 Theilen vollkommen entwässerten Bleizuckers mit 1 Theil ebenfalls ausgetrocknetem sogenanntem Pariserblau in einer Retorte, so beginnt bald eine lebhafte Gasentwicklung; es entweicht ein Gemenge von circa 2 Vol. Kohlensäuregas auf 1 Vol. Kohlenoxydgas, während sich gleichzeitig in der Vorlage eine farblose, ätherische Flüssigkeit ansammelt. Wird das flüssige Destillat, welches bei mäfsiger Wärme übergeht, entfernt, und dann nach und nach die Hitze bis zum Glühen der Retorte gesteigert, so geht ein gelbgefärbtes öliges Product über; zugleich entweicht, besonders gegen das Ende der Operation, eine grofse Menge kohlensaures Ammoniak. Als Rückstand bleibt ein pulverförmiges Gemenge, welches äufserst pyrophorisch ist und mehrere Tage lang Ammoniak in grofser Menge entwickelt, wenn feuchte Luft sparsam mit demselben in Berührung kommt. Das erwähnte flüssige Destillat, welches im Anfang überdestillirt, ist farblos und besitzt einen nicht unangenehmen, schwach ammoniakalischen Geruch, schmeckt süfslich und mischt sich mit Wasser, Aether und Weingeist in allen Verhältnissen. Aus der wässerigen Lösung wird die Verbindung durch Chlorcalcium oder Kalilauge wieder vollständig ausgeschieden. Das Destillat wurde, zur Entfernung des Ammoniaks, mit etwas Phosphorsäure geschüttelt, hierauf über Quecksilberoxyd rectificirt und zuletzt durch Chlorcalcium entwässert. So gereinigt ist das Product vollkommen farblos, sehr dünnflüssig, von angenehmem ätherischem Geruch und brennend süfslichem Geschmack. Es brennt mit hellleuchtender Flamme und besitzt ein spec. Gewicht von 0,790 bei 15°. Wird es im Wasserbad erhitzt, so fängt es bei 69° zu kochen an; der Siedepunct steigt jedoch rasch auf 71°, bleibt dann einige Zeit stationär, erhöht sich aber bald bis auf 80°, bei welcher Temperatur der gröfste Theil übergeht; die letzten Portionen destilliren jedoch erst bei 83°.

Die Analysen des bei 71° übergegangenen Destillats gaben folgende Resultate :

1. 0,298 Grm. Substanz gaben :
0,660 Grm. Kohlensäure = 60,44 pC. Kohlenstoff,
0,256 „ Wasser = 9,56 „ Wasserstoff.
2. 0,486 Grm. Substanz gaben :
1,072 Grm. Kohlensäure = 60,17 pC. Kohlenstoff,
0,428 „ Wasser = 9,79 „ Wasserstoff.
3. 0,267 Grm. Substanz, mit Kalikalk verbrannt, gaben :
0,0393 Grm. Stickstoff = 14,72 pC. Stickstoff.
4. 0,350 Grm. Substanz gaben :
0,0459 Grm. Stickstoff = 13,11 pC. Stickstoff.

Diese Resultate lassen sich auf die Formel : C_{10} N H_9 O_2 zurückführen :

			gefunden	
10 At. Kohlenstoff	60	60,60	60,40	60,17
9 „ Wasserstoff	9	9,10	9,56	9,79
1 „ Stickstoff	14	14,14	14,72	13,11
2 „ Sauerstoff	16	16,16	15,32	16,73
	99	100,00	100,00	100,00.

Das bei 80° erhaltene Destillat gab folgende Resultate :
1. 0,468 Grm. Substanz gaben :
1,034 Grm. Kohlensäure = 60,26 pC. Kohlenstoff,
0,352 „ Wasser = 8,37 „ Wasserstoff.
2. 0,570 Grm. Substanz gaben :
0,250 Grm. Kohlensäure = 59,83 pC. Kohlenstoff,
0,448 „ Wasser = 8,74 „ Wasserstoff.
3. 0,582 Grm. Substanz gaben :
0,120 Grm. Stickstoff = 20,58 pC. Stickstoff.

Diese Resultate passen auf folgende Formel :

7 At. Kohlenstoff	42	60,00	59,83	60,26
6 „ Wasserstoff	6	8,57	8,74	8,37
1 „ Stickstoff	14	20,00	20,58	„
1 „ Sauerstoff	8	11,43	10,58	„
	70	100,00	100,00.	

Eine Analyse des bei 77° übergegangenen Destillates gab:

C 60,23 pC., H 8,92 pC., N 18,42 pC.

Von der bei 83° übergegangenen Flüssigkeit erhielten wir zu wenig zur Analyse; es läfst sich jedoch annehmen, dafs der Gehalt an Stickstoff in demselben noch gröfser war.

Die verschiedenen Destillate kommen in ihren chemischen und physikalischen Verhältnissen mit einander überein. Schüttelt man dieselben mit Kalilauge, so bemerkt man in der Kälte keine Einwirkung, beim Erhitzen aber entweicht Ammoniak in reichlicher Menge. Destillirt man den Rückstand, wenn keine Ammoniakentwicklung mehr stattfindet, mit überschüssiger Phosphorsäure, so geht Essigsäure über, wie wir uns durch die Analyse des Silbersalzes überzeugten. Löst man etwas Kalium in wasserfreiem Weingeist, so erhält man eine Lösung von wasserfreiem Kali in wasserfreiem Weingeist. Dieselbe wirkt weder in der Kälte, noch in der Wärme auf die Substanzen ein, setzt man aber nur wenige Tropfen Wasser hinzu, so entwickelt sich augenblicklich Ammoniak. Kalium reagirt mit Heftigkeit auf die Substanzen, unter reichlicher Bildung von Cyankalium. Säuren veranlassen in der Kälte keine merkliche Zersetzung, kocht man aber die Producte mit verdünnter Schwefelsäure, so destillirt Essigsäure über und der Rückstand enthält schwefelsaures Ammoniak.

Die gleichen Reactionen werden auch bei der Zersetzung des Stickstoffacetyls oder des sogenannten Cyanmethyls beobachtet. Nun ist: $C_{10}NH_9O_2 - C_4NH_3 = C_6H_6O_2$ und $C_7NH_6O - C_4NH_3 = C_3H_3O$. Die bei 71° übergegangene Substanz enthält demnach 2 Atome und die bei 80° übergegangene 1 At. Aceton auf 1 At. Stickstoffacetyl oder Cyanmethyl. Obgleich man vermuthen sollte, dafs ein Gemenge beider Körper schon unter 70° zu sieden beginnen würde, ein solches auch schwerlich bei der Analyse ein bestimmtes stöchiometrisches Verhältnifs ergeben hätte, so glauben wir doch an

keine chemische Verbindung, weil das specifische Gewicht des Dampfes der bei 80° siedenden Flüssigkeit gegen eine solche spricht.

Wir erhielten folgende Resultate :

Gewichtsüberschufs des mit Dampf gefüllten Ballons über den mit Luft gefüllten	0,092 Grm.
Inhalt des Ballons	256 CC. M.
Luftrückstand	0
Temperatur der Luft	23°
Temperatur des Dampfes	100°
Barometerstand	735 MM.
Spec. Gewicht des Dampfes	1,60.

		Spec. Gew.
7 Maafs	Kohlengas	5,8520
12 »	Wasserstoffgas	0,8316
2 »	Stickstoffgas	1,9412
1 »	Sauerstoffgas	1,1093
6 Maafs	Gas	9,7341, folgl. 1 M. 1,622.

oder :

	Maafs	Spec. Gew.			Maafs	Spec. Gew.
$C_4 H_3$	2	3,7598	und	$C_3 H_3$	2	2,9238
N	2	1,9412		O	1	1,1093
$C_4 H_3 N$	4	5,7010		$C_3 H_3 O$	3	4,0331.

Eine chemische Verbindung würde, allen Thatsachen gemäfs, nur 4 Maafs Dampf gegeben haben. Uebrigens mag sich die Sache verhalten wie sie wolle, für die vorliegende Frage ist es ganz gleichgültig, ob man eine chemische Verbindung oder ein blofses Gemenge annimmt. Die Frage ist nämlich : kann sich bei der genannten Zersetzung Cyanmethyl bilden ? Dafs das Berlinerblau in einer hohen Temperatur zersetzt wird ohne Entwicklung von Cyan, dafs dasselbe dagegen als reducirender Körper wirkt, wenn es mit Metalloxyden geglüht wird, ist bekannt. Die Bildung von Cyanmethyl würde voraussetzen, dafs der durch Zersetzung des Berlinerblaus ausgeschiedene Stickstoff

sich mit den 2 At. Kohlenstoff, mit welchen das Methyl in der Essigsäure gepaart ist, zu Cyan vereinige, während der Kohlenstoff des Cyans reducirend wirke, dafs demnach in demselben Momente wieder Cyan gebildet würde, in welchem es zersetzt wird. Oder es müfste angenommen werden, dafs der gepaarte Kohlenstoff in der Essigsäure reducirend wirke; eine Annahme, welche aber unstatthaft ist, weil durch Erhitzen des Berlinerblaus kein Cyan frei wird. Dagegen erklärt sich der Vorgang sehr einfach, wenn das Product Stickstoffacetyl ist, der Kohlenstoff des Cyans reducirt das essigsaure Bleioxyd, es wird Acetyl frei, welches sich im Momente seiner Ausscheidung mit dem Stickstoff des Cyans verbindet:

$$PO, C_4 H_3 O_3 + C_2 N = 2 CO_2 + C_4 H_3 N.$$

Allerdings widerlegt die Bildung von Stickstoffacetyl nicht die von Kolbe aufgestellte Theorie. Bezeichnet man nämlich Acetyl mit $(C_2 H_3) C_2$, so vereinigt sich dasselbe als Ganzes mit Stickstoff; die Formel der Verbindung ist dann $N + (C_2 H_3) C_2$. Wir glauben jedoch, dafs es den Thatsachen immer noch am besten entspricht, das Acetyl als eine unmittelbare Verbindung von $C_4 H_3$ zu betrachten. Uebrigens ist es nicht unsere Absicht, Kolbe's Theorie zu widerlegen; wir wollten nur die Gründe entwickeln, die uns bestimmen, den Körper als Stickstoffacetyl und nicht als Cyanmethyl zu betrachten. Ist aber der Körper wirklich Stickstoffacetyl, so bleibt natürlich die ganze Gruppe der Nitryle unangefochten.

Zum Schlusse bemerken wir noch, dafs wir auch eine Verbindung von Wismuth mit Aethyl dargestellt haben; man erhält sie sehr leicht durch Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthkalium. Auch der Phosphor giebt ganz analoge Verbindungen.

Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen;

von Dr. *A. W. Hofmann.*

(Gelesen vor der Chemical Society of London, Juni 1850.)

IX.

Notiz über das Verhalten des Anilins und der Alkohol-Basen gegen salpetrige Säure.

Die Chemiker kennen die schöne Reaction, mit welcher Piria *) in der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Abkömmlinge des Ammoniaks den Schatz unserer Umbildungsmittel bereicherte. — Die Neigung der salpetrigen Säure, sich unter Stickstoffentwicklung und Wasserbildung mit den Elementen des Ammoniaks zu zersetzen, schien ein leichtes Mittel zur regelmäfsigen Umbildung auch der aus dem Ammoniak hergeleiteten Verbindungen, mit einem Wort für die Umwandlung der Amide in Oxyde zu bieten:

$$N H_3 + NO_3 = 2 N + 3 HO.$$
$$N H_2 X + NO_3 = 2 N + 2 HO + XO.$$

Piria hat durch den Versuch gezeigt, dafs Oxamid, Succinamid und Butyramid, bei der Behandlung mit salpetriger Säure, unter Stickstoffentwicklung in die entsprechenden Säuren umgewandelt werden. Es gelang ihm ferner, mit Hülfe dieses Verfahrens die wahre Natur zweier Verbindungen, des Asparagins und der Asparaginsäure, zu ermitteln, die sich durch seine Versuche als Malamid und Malaminsäure charakterisirten.

Dieselbe Reaction wurde später von Herrn Strecker **) auf mehrere Verbindungen von ungewisser Constitution ange-

*) Ann. Chim. Phys. [3] XXII, 160.

**) Ann. Ch. Pharm. LXVIII, 55.

wendet. Dieser Chemiker fand, dafs die Hippursäure, das Glycocin und das Leucin bei der Behandlung mit salpetriger Säure ein völlig analoges Verhalten zeigen, indem die erstere in $C_{18}\,H_6\,O_8$ übergeht, während sich die beiden letzteren in Glieder einer sehr merkwürdigen Säurereihe $C_n\,H_n\,O_6$ verwandeln, welche wahrscheinlich mit der Gruppe der fetten Säuren parallel läuft.

Von den verschiedenen Klassen stickstoffhaltiger Verbindungen dürfte wohl keiner mehr Nutzen aus dieser Reaction erwachsen, als der Gruppe der organischen Basen. Das Verhalten dieser mit dem Ammoniak in näherer oder entfernterer Beziehung stehenden Körper gegen salpetrige Säure eröffnet ein neues Feld der Forschung, welches bis jetzt kaum betreten worden ist.

Die einzige in gedachter Richtung bis jetzt erforschte Base ist das Anilin. Einige Versuche über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf dieses Alkaloïd sind von Hrn. T. S. Hunt *) mitgetheilt worden, welcher gefunden hat, dafs sich dieser Körper unter Stickstoffentwicklung in Phenol (Phenylhydrat) verwandelt.

$$\underbrace{H_2\,(C_{12}\,H_5)\,N}_{\text{Anilin.}} + NO_3 = \underbrace{HO,\,C_{12}\,H_5\,O}_{\text{Phenol.}} + HO + N_2$$

Diese Umbildung steht in vollkommenem Einklang sowohl mit der analogen Metamorphose, wie sie von Piria und Strecker bei anderen Verbindungen beobachtet worden ist; als auch mit der anerkannten Beziehung; welche die Erforschung der Abkömmlinge beider Substanzen festgestellt hat. Unter dem Einflufs der Salpetersäure und des Chlors geht das Phenol in Trinitrophenol und Trichlorophenol über; die Oxydationsmischung von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure verwandelt sowohl das Anilin, als auch das Phenol in Chlorochinon (Chloranil). Der Versuch hat überdiefs gelehrt, dafs das Phenol, durch die

*) Sill. Am. J. Nov. 1849.

Einwirkung des Ammoniaks bei hoher Temperatur, in der That in Anilin übergeführt werden kann.

Die Stellung des Anilins als Gliedes der Phenolgruppe, bedurfte also kaum der additionellen Stütze, welche ihr in seiner Rückbildung zu Phenol geworden ist. Nichtsdestoweniger bot diese Umwandlung, als Versuch betrachtet, ein nicht geringes Interesse, indem sie zeigt, ein wie einfacher Procefs hinreicht, den Stickstoff aus Verbindungen zu eliminiren, welche bisher den kräftigsten Agentien widerstanden haben. Es ist wohl bekannt, dafs der Anilindampf über glühenden Natronkalk getrieben werden kann, ohne sich zu zersetzen, und dafs uns dieses Verhalten nöthigt, in der gewöhnlichen Bestimmungsmethode des Stickstoffs dieses Körpers besondere Modificationen eintreten zu lassen.

Das Interesse des Gegenstandes, besonders aber der Umstand, dafs Hrn. Hunt's Untersuchung rein qualitativer Art ist, veranlafsten mich, seine Versuche zu wiederholen, in der Absicht, den Uebergang des Anilins in Phenol durch eine Zahl festzustellen.

Hr. Hunt stellte seine Versuche in zweierlei Weise an; er behandelte: 1) eine Auflösung von Anilin in Salpetersäure von gegebener Concentration mit einem Strome von Stickoxyd (ursprüngliches Verfahren von Piria). Alsdann studirte er: 2) das Verhalten des chlorwasserstoffsauren Anilins gegen salpetrigsaures Silberoxyd. Nach beiden Methoden erhielt er ein dunkelbraunes Oel, welches den Geruch des Castoreums in auffallendem Grade zeigte, sich in Kali löste, einen beifsenden Geschmack besafs und bei der Behandlung mit Salpetersäure in Nitrophenissäure (Trinitrophenol) überging.

Bei Anwendung des ersteren Verfahrens, obwohl ich das Mischungsverhältnifs, sowie die übrigen Bedingungen, so genau wie möglich einzuhalten bemüht war, wollte es mir niemals gelingen, eine Substanz aus dem Anilin zu erhalten, die ich

mit Bestimmtheit für Phenol hätte erklären mögen. Ich erhielt unter allen Umständen eine braune harzartige Masse, welche allerdings den Geruch des Castoreums besafs, sich auch gröfstentheils in Kali löste, aus welcher sich indessen kein reines Phenol darstellen liefs. Auch wurde kein anderes Resultat erzielt, als ich den Versuch durch Substitution schwächerer oder stärkerer Säure etwas modificirte. Ich fand, dafs entweder gar keine Einwirkung stattfand, oder dafs die Metamorphose zu weit vorschritt, indem sich das Anilin in eine harzige Masse verwandelte. Diese Masse kann Spuren von Phenol enthalten, besteht aber vorzugsweise aus einer braunen unkrystallisirbaren Substanz, nebst einem krystallinischen Körper von aufserordentlicher Schönheit, den ich später in gröfserer Menge erhielt, als ich das Anilin der Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und arseniger Säure unterwarf, von welcher ich mir eine ähnliche Wirkung versprochen hatte, wie sie Hr. Millon bei der Darstellung der chlorigen Säure beobachtet hatte. Die gedachte krystallinische Substanz ist Nitrophenol:

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2,$$

welches, wie ich seitdem gefunden habe, sich auch durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Phenol selbst bildet. Das Studium dieser Verbindung, welches die Phenolfamilie mit verschiedenen anderen Körpern in Beziehung zu bringen verspricht, mufs späterer Zeit aufbehalten bleiben.

Da die Gegenwart von freier Salpetersäure der Umbildung des Anilins in normales Phenol Schwierigkeiten entgegensetzt, indem sie, je nach deren Concentration, einen mehr oder weniger vorgeschrittenen Substitutionsproceſs bedingt, so versuchte ich die andere Methode, nämlich die Einwirkung des salpetrigsauren Silberoxyds auf chlorwasserstoffsaures Anilin. Dieser Versuch lieferte ein verschiedenes Resultat. Beim Zusammentreffen beider Verbindungen entwickelten sich Ströme von reinem

Stickstoff, gleichzeitig trübte sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Oeltröpfchen, welche ebenfalls von sehr dunkler Farbe waren, aus denen sich aber reines Phenol ohne grofse Schwierigkeit erhalten liefs. Mittelst Aether von der Flüssigkeit getrennt, und nach dem Verdampfen des Aethers mit Wasser der Destillation unterworfen, lieferten sie eine Quantität völlig farblosen Oeles. Aber selbst in diesem Processe entsteht jedesmal eine nicht unbeträchtliche Menge harzartiger Nebenproducte. Das von dem Wasser getrennte Oel über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt, ging als farblose, völlig durchsichtige Flüssigkeit über, welche nach kurzer Zeit zu einer weifsen Krystallmasse erstarrte, die alle Eigenschaften des Phenols besafs. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,3080 Grm. Krystalle gaben 0,8605 Grm. Kohlensäure und 0,1780 Grm. Wasser.

Diese Zahlen führen zu folgender procentischen Zusammensetzung, die ich mit den theoretischen Werthen der Formel

$$C_{12} H_6 O_2$$

zusammenstelle.

			Theorie		Versuch
12	Aeq.	Kohlenstoff	72	76,50	76,22
6	„	Wasserstoff	6	6,38	6,38
2	„	Sauerstoff	16	17,02	„
1	„	Phenol	94	100,00.	

Diese Zahlen verbannen jeden Zweifel über die Umwandlung des Anilins in Phenol durch die Einwirkung der salpetrigen Säure.

Die Anwendung der salpetrigen Säure in Gestalt eines Silbersalzes, oder, wie ich in späteren Versuchen stets gethan, eines Kalisalzes *), vermeidet auf eine glückliche Weise die

*) Das rohe salpetrigsaure Kali, welches man neben freiem Kali und unzersetztem Salpetersäure-Salz durch Schmelzen von Salpeter erhält, kann ohne Weiteres angewendet werden.

Schwierigkeiten, welche die Einwirkung freier Salpetersäure begleiten, unter deren Einfluſs viele Körper eine weitere Veränderung erleiden würden.

Die Umwandlung des Anilins in Phenol läſst hoffen, daſs sich seine Abkömmlinge, die Anilide, unter dem Einfluſs der salpetrigen Säure in analoger Weise umsetzen werden. Die Einwirkung dieses Agens könnte demnach einen allgemeinen Uebergangsweg zwischen den Aniliden und Pheniden anbahnen.

Die Carbanilsäure könnte sich auf diese Weise in Salicylsäure (Carbophenylsäure), die Oxanilsäure in Pthalsäure (Oxaphenylsäure) verwandeln. Stehen diesen beiden Säuren (Salicylsäure und Pthalsäure) doch schon jetzt in enger Beziehung zur Anilingruppe, insofern beide, die erstere in ihrem Uebergang in Phenol, die letztere in ihrer Verwandlung in Benzol, die Bildung von Verbindungen veranlassen, welche in Anilin übergeführt werden können:

$$\underbrace{C_{12}\,H_7\,N}_{\text{Anilin.}} + NO_3 = \underbrace{C_{12}\,H_6\,O_2}_{\text{Phenol.}} + HO + 2\,N$$

$$\underbrace{C_{14}\,H_7\,N\,O_4}_{\text{Carbanilsäure.}} + NO_3 = \underbrace{C_{14}\,H_6\,O_6}_{\text{Salicylsäure.}} + HO + 2\,N$$

$$\underbrace{C_{16}\,H_7\,N\,O_6}_{\text{Oxanilsäure.}} + NO_3 = \underbrace{C_{16}\,H_6\,O_8}_{\text{Pthalsäure.}} + HO + 2\,N$$

Ob die Anilide wirklich in gedachter Weise durch die salpetrige Säure umgebildet werden und ob in solchem Falle die erzeugten Körper mit den von der Theorie angedeuteten identisch oder nur isomer sind, muſs durch weitere Untersuchungen entschieden werden.

Der Uebergang des Anilins in Phenol, welches zu ersterem in der Beziehung eines Alkohols steht, veranlaſste mich, einige analoge Versuche mit den Basen der Reihe $C_n\,H_{(n+5)}\,N$ anzustellen. Diese Versuche hatten um so mehr Anziehendes, als die Reihe dieser Basen bereits weit vollständiger ist, als die der

parallelen Alkohole, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt :

Methyl-Alkohol	$C_2 H_4 O_2$	Methylamin	$C_2 H_5 N$
Aethyl-Alkohol	$C_4 H_6 O_2$	Aethylamin	$C_4 H_7 N$
Propyl-Alkohol	Unbekannt	Propylamin	$C_6 H_9 N$
Butyl-Alkohol	„	Butylamin	$C_8 H_{11} N$
Amyl-Alkohol	$C_{10} H_{12} O_2$	Amylamin	$C_{10} H_{13} N$.

Während das Methylamin, das Aethylamin und das Amylamin, wie man weifs, aus den Alkoholen selber hervorgingen, sind das Propylamin (Oenylamin, Metacetamin), sowie das Butylamin (Petinin) aus Quellen erhalten worden, welche mit den Alkoholen in keinerlei Beziehung stehen, ihre Alkohole sind in der That unbekannt. Das Propylamin bildet sich bekanntlich, wie Wertheim *) beobachtet hat, durch die Einwirkung der Alkalien auf das Narcotin, während das Butylamin von Anderson **) unter den Producten der destructiven Destillation animalischer Materien aufgefunden wurde. Eine Metamorphose dieser Basen, analog derjenigen, welche das Anilin unter dem Einflusse der salpetrigen Säure erleidet, würde die beiden vermifsten Alkohole in unsere Hände geliefert haben.

Die Veränderungen, welche die Basen $C_n H_{(n+3)} N$ durch Einwirkung der salpetrigen Säure erfahren, sind indessen denen des Anilins nur annähernd analog. Die ersten Versuche, welche ich anstellte, betrafen das Aethylamin. Indem ich eine Mischung von salpetrigsaurem Silberoxyd oder Kali und chlorwasserstoffsaurem Aethylamin der Destillation unterwarf, erfolgte ein heftiges Aufbrausen von Stickstoff und mit der wässerigen Flüssigkeit, die keinen Alkohol, oder doch nur Spuren davon enthielt, ging ein gelbliches Oel von aromatischem Geruch und süfsem beifsendem Geschmack über, welches auf dem Wasser

*) Ann. Ch. Pharm. LXXIII, 208.

**) Phil. Mag. [3] XXXIII, 174.

schwamm. Da die Menge dieser Verbindung, welche einen ziemlich hohen Siedepunct besafs, aufser allem Verhältnisse mit der Menge des angewendeten Aethylamins stand, so mufste das entwickelte Gas genauer untersucht werden.

Es zeigte sich, dafs dieses Gas entzündlich war und mit der lichtgrün gesäumten Flamme, welche den Salpeter-Aether charakterisirt, verbrannte. Es löste sich theilweise in Wasser und konnte daraus durch Aufsieden wieder entfernt werden; die Lösung gab mit Schwefelsäure und Eisenvitriol die Reaction der salpetrigen Säure. Da der Versuch bei hoher Sommerhitze angestellt wurde, so versuchte ich den Aether zu condensiren, indem ich das Gas, sowie es sich aus der Flüssigkeit entwickelte, durch eine mit Kältemischung umgebene Serpentine von Glas leitete. Es gelang mir indessen nicht, flüssigen Aether zu sammeln. Derselbe ist in einem so grofsen Volume Stickstoff diffundirt, dafs es einer stärkeren Kältemischung oder selbst vorhergegangener Absorption mittelst Alkohol und überdiefs einer gröfseren Menge Aethylamins, als mir für den Augenblick zu Gebot stand, bedurft hätte. Dem mag indessen seyn wie ihm wolle, soviel scheint festgestellt, dafs sich bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylamin neben andern Substanzen eine nicht unbeträchtliche Menge salpetrigsauren Aethyloxyds entwickelt. Da zur Umwandlung des Aethylamins in Salpeter-Aether zwei Aeq. salpetrige Säure erforderlich sind:

$$\underbrace{C_4\,H_7\,N}_{\text{Aethylamin}} + 2\,NO_3 = \underbrace{C_4\,H_5,\,N\,O_4}_{\substack{\text{salpetrigsaures}\\ \text{Aethyloxyd,}}} + 2\,HO + 2\,N$$

so liefs sich erwarten, dafs die Bildung des letzteren durch die Einwirkung des salpetrigsauren Salzes auf eine saure Lösung der Base wesentlich erleichtert werden würde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt. Es genügt in der That, in eine mit ihrem eigenen Volum Chlorwasserstoffsäure versetzte Lösung von salzsaurem Aethylamin einen Krystall von salpetrig-

sauren Kali zu werfen, um alsbald eine lebhafte Entwicklung von Salpeter-Aether hervorzurufen, dessen Dampf an der Mündung der Probirröhre angezündet werden kann. Auf diese Weise kann man die Umwandlung leicht in einer Vorlesung zeigen. Das gelbe aromatische Oel, welches sich neben dem Salpeter-Aether erzeugt und dessen Bildung — was bemerkt zu werden verdient — die Anwendung einer *sauren* Lösung nicht verhindert, wurde in zu geringer Menge erhalten, als dafs sich eine genauere Untersuchung hätte anstellen lassen, so anziehend das Studium einer unter so eigenthümlichen Verhältnissen gebildeten Substanz erscheinen mufste.

Ich würde kaum gewagt haben, auf den Grund der angeführten Versuche hin, die Bildung des Salpeteräthers in der gedachten Reaction zu behaupten, hätte ich nicht weitere Bestätigung gefunden, indem ich den Versuch in einer weniger flüchtigen, im Systeme höher stehenden, Reihe wiederholte.

Bei ihrer Untersuchung über die Capronsäure hatten die Hrn. Brazier und Gofsleth *) eine ziemlich beträchtliche Menge Amylamin als Nebenproduct erhalten, welches mir dieselben für meine Versuche zur Disposition stellten. Das chlorwasserstoffsaure Amylamin zeigt gegen salpetrigsaure Salze dasselbe Verhalten, wie das Aethylamin. Man stellt den Versuch am besten in der Art an, dafs man eine Lösung von salpetrigsaurem Kali in einer mit Kühlröhre versehenen Flasche erwärmt und die angesäuerte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Amylamin in kleinen Portionen durch eine Trichterröhre eingiefst, indem man jedesmal die Reaction abwartet, ehe man neue Lösung zusetzt. Auf diese Weise wird ein wässeriges Destillat mit oben aufschwimmender Oelschichte erhalten, welche in auffallender Weise den eigenthümlichen Geruch des salpetrigsauren Amyloxyds zeigt, das ich der Vergleichung halber aus

*) Diese Ann. Bd. LXXV, S. 249.

Fuselöl dargestellt hatte. Nach Trennung der Oelschichte mittelst einer Pipette lieferte die wässerige Flüssigkeit noch etwas mehr durch Sättigung mit Kochsalz. Indessen findet auch hier ein beträchtlicher Verlust Statt; trotz vieler Geduld konnte ich nicht mehr als ½ Unze von dem Oele erhalten. Getrocknet und der Destillation unterworfen, begann dasselbe bei 90° zu sieden, das Quecksilber stieg alsdann langsam bis 110° und hierauf schneller bis auf 200°, wo eine kleine Menge Kohle in der Retorte zurückblieb. In dem ersten Stadium der Destillation zeigten sich rothe Dämpfe, offenbar von theilweiser Zersetzung salpetrigsauren Amyloxyds herrührend. Bei einem vergleichenden Versuch, mit aus Fuselöl bereitetem Aether angestellt, ergab sich ein gleiches Resultat. Die zwischen 90° und 110° aufgefangene Fraction zeigte bei der Rectification etwas unter 100° Neigung zum Constantsieden, allein das Thermometer stieg noch jetzt gegen das Ende der Operation bis beinahe 170°, woraus sich hinlänglich ergiebt, dafs das gebildete salpetrigsaure Amyloxyd noch immer beträchtlich verunreinigt seyn mufste. Da ich fürchtete, durch nochmalige Destillation zu viel zu verlieren, so verbrannte ich ohne Weiteres das etwas unter 100° gesammelte, noch unreine Oel.

0,3110 Grm. Oel gaben 0,6125 Grm. Kohlensäure und 0,2900 Grm. Wasser.

Entsprechende Procente :

Kohlenstoff	53,70
Wasserstoff	10,36.

Die Formel :

$$C_{10}\ H_{11},\ N\ O_4$$

verlangt :

Kohlenstoff	51,21
Wasserstoff	9,41.

Diese Zahlen zeigen, dafs das salpetrigsaure Amyloxyd noch mit einer Substanz gemischt ist, welche mehr Kohlenstoff

und Wasserstoff enthält. Der Siedepunkt des reinen Amyloxyds ist nach Balard's Versuchen 96°.

Nicht zufrieden mit diesen Annäherungszahlen, versuchte ich weitere Bestätigung durch Verwandlung des noch übrigen Aethers in Fuselöl zu erlangen. Nachdem ich mich durch den Versuch überzeugt hatte, dafs das salpetrigsaure Amyloxyd wie der homologe Aether in der Aethylreihe bei der Behandlung mit Kaliumsulphhydrat den correlativen Alkohol reproducirt, indem sich ein alkalisches Polysulphid und Ammoniak erzeugen:

$$\underbrace{C_{10}H_{11}NO_4}_{\text{salpetrigsaures Amyloxyd}} + 6HS = \underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Fuselöl}} + NH_3 + 2HO + 6S,$$

unterwarf ich den unreinen Aether demselben Processe. Eine heftige Reaction erfolgte alsbald, indem sich Schwefel und Ammoniak ausschied. Das reproducirte Fuselöl, obwohl durch seinen Geruch hinlänglich denuncirt, wurde zum Ueberflufs in Amylschwefelsäure verwandelt, wobei die Schwefelsäure eine kleine Menge unverbundenes Oel von aromatischem Geruch zurückliefs, und endlich das Barytsalz erhalten.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel über die Bildung des salpetrigsauren Amyloxyds durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Amylamin. In derselben Reaction werden indefs auch noch andere Substanzen erzeugt, ich sage Substanzen, weil das bei höherer Temperatur siedende aromatische Oel beim Stehen allmälig eine Menge fettglänzender Krystalle absetzt. Derselbe Körper, der bei sehr niedriger Temperatur schmilzt, scheidet sich gewöhnlich auch auf Zusatz von Wasser zu dem Rückstand von Chlorkalium in der Zersetzungsflasche aus. Ich besitze im Augenblick keine Data über die Natur dieser Körper.

Obwohl die Schwierigkeit dieser Reaction, welche die Alkoholbasen in so mannigfacher Weise zu afficiren scheint, die Erreichung, auf diesem Wege, des Propyl- und Butyl-Alkohols vereitelte, so war ich nichtsdestoweniger begierig zu sehen, ob

das Propylamin und Butylamin zu salpetrigsauren Salzen ein ähnliches Verhalten zeigen würden.

Zu dem Ende stellte ich eine Quantität Propylamin nach dem von Wertheim angegebenen Verfahren dar, indem ich Narcotin mit einem Ueberschusse von Kalihydrat destillirte. Die wässerige Lösung, mit Chlorwassertoffsäure übersättigt und mit salpetrigsaurem Kali behandelt, entwickelt sogleich reichliche Mengen von Stickstoff, welchem ein entzündliches, mit grüner Flamme brennendes Gas beigemengt war. Das Propylamin zeigt demnach gegen salpetrige Säure dasselbe Verhalten, wie das Aethylamin, und der Analogie nach dürfen wir schliefsen, dafs die brennbare Substanz der Salpeteräther des Propylalkohols oder salpetrigsaures Propyloxyd, $C_6 H_7, N O_4$, war *).

Ich verdanke der Güte des Hrn. Dr. Anderson in Edinburgh eine kleine Menge Butylamin, welches derselbe aus dem Dippel'schen Oele dargestellt hatte. Es wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, wie die anderen, mit einem salpetrigsauren Salze behandelt. Auch hierbei entwickelten sich reichliche Mengen Stickstoff, aber kein entzündliches Gas. Der letztere Umstand ist übrigens begreiflich, wenn man sich erinnert, dafs das salpetrigsaure Butyloxyd schon bei einer ziemlich hohen Temperatur, bei 80° etwa, sieden mufs, eine Temperatur, hoch genug, um die Verdampfung einer hinreichenden Menge der

*) Es verdient bemerkt zu werden, dafs sich bei der Destillation des Narcotins mit Kalihydrat je nach den angewendeten Mischungsverhältnissen verschiedene Substanzen zu bilden scheinen. Ich fand die wässerige Lösung des Propylamins jeder Zeit von einer ölartigen Base begleitet, welche bei viel höherer Temperatur siedete, und untersucht werden sollte. — Das Propylamin zeigt in auffallendem Grade den eigenthümlichen, nicht eben angenehmen Geruch, den man in einer frühern Periode der Fäulnifs von Lobstern gewahrt. Seit obiger Versuch der *Chemical Society* mitgetheilt worden, hat auch Hr. Anderson gefunden, dafs sich in den Zersetzungsprocessen der natürlichen Alkaloïde häufig *mehrere* flüchtige Basen erzeugen; die mit Propylamin angestellten Versuche bedürfen daher weiterer Bestätigung, da sich in der Zerlegung des Narcotins möglicher Weise gleichzeitig auch eine gewisse Menge Aethylamin erzeugen könnte.

Verbindung zu verhindern. Als die Operation in einer kleinen Retorte vorgenommen wurde, zeigte sich die Stickstoffentwicklung von der Bildung kleiner Oeltröpfchen begleitet, welche auf dem Wasser schwammen, allein sich bereits gelöst hatten, ehe sie die Vorlage erreicht hatten, in welcher sich ein Wasser von eigenthümlichem Geruch sammelte. Der Analogie gemäfs dürfen wir annehmen, dafs sich in dieser Reaction salpetrigsaures Butyloxyd, $C_8 H_9 NO_4$, bildet.

Da die Regeneration der Alkohole aus den salpetrigsauren Aethern durch den Versuch dargethan ist, so kann das Verhalten des Propylamins und Butylamins gegen salpetrige Säure eines Tages der Schlüssel zur Bildung der parallelen Alkohole werden, wenn uns der Fortschritt der Wissenscheft reichere Quellen dieser Basen erschliefsen sollte.

Zum Schlusse möchte ich die Aufmerksamkeit der Gesellschaft auf einige frühere Untersuchungen lenken, welchen durch obige Versuche weitere Aufklärung werden dürfte.

Im Jahr 1845 beobachtete Hr. Gerhardt, dafs sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Brucin ein Gas entwickelt, welches mit grüngesäumter Flamme brannte und einige Eigenschaften des Salpeteräthers zeigte. Liebig bezweifelte später die Bildung dieses Aethers, indem er bei einer Wiederholung des Versuches eine Flüssigkeit erhielt, welche bei einer viel höheren Temperatur (70—75°) als der Siedepunkt des Salpeteräthers (16°,5) kochte. Es ist klar, dafs die Einwirkung der Salpetersäure auf das Brucin die Bildung mehrerer Verbindungen bedingt und dafs beide Chemiker verschiedene Substanzen in Händen gehabt haben. Die Untersuchungen der letzten Monate, welche die Bildung des Methylamins aus Caffeïn, und die des Propylamins aus Narcotin gelehrt haben, scheinen die Vermuthung zu bestätigen, welche ich früher Gelegenheit hatte auszusprechen, dafs sich nämlich unter den natürlichen Alkaloïden manche Fälle äthylirter Basen herausstellen dürften. Die Metamorphose, welche einige dieser Alkaloïde unter dem Einflusse der Salpetersäure zeigen, könnte mithin ganz einfach der in dem Oxydationsprocesse freigewordenen salpetrigen Säure zugeschrieben werden, welche diese Körper in ähnlicher Weise modificirt, wie die ebenangeführten flüchtigen Basen. Ich habe eine Mischung von einer stark salzsauren Lösung von Brucin mit salpetrigsaurem Kali der Destillation unterworfen und gefunden, dafs sich in diesem Processe eine beträchtliche Menge desselben mit grüngesäumter Flamme brennenden Gases entwickelt, welches man bei der directen Behandlung des Brucins mit Salpetersäure erhält.

Ausgegeben den 12. October 1850.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Vereinigte Zeitschrift

des *Neuen Journals der Pharmacie für Aerzte, Apotheker und Chemiker.* Band LXXVI.

und

des *Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik.* Band CVIII.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

ANNALEN

DER

CHEMIE

UND

PHARMACIE.

Herausgegeben

von

Friedrich Wöhler und *Justus Liebig.*

Band LXXVI.

Heidelberg.

Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter.

1850.

Inhaltsanzeige des LXXVI. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale; von H. Kolbe 1

Ueber Chlorphosphorstickstoff und seine Zersetzungsproducte; von Dr. J. H. Gladstone 74

Ueber die Bestimmung des Schwefels in flüchtigen organischen Verbindungen; von Dr. H. Debus 88

Ueber einige Rhodan-Verbindungen; von John Hull 93

Ueber die latente Wärme des Eises; von C. C. Person 97

Ueber einen Alaunfels von Gleichenberg in Steiermark; v. F. Fridau 106

Ueber den Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle; von F. Zamminer 121

Ueber die Bildung von Ammoniak aus Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft, nach Mulder; von Th. Fleitmann . . . 127

Zweites Heft.

A. *Physik.*

Mechanische Ausdehnung v. Flüssigkeiten. — Condensation von Gasen 129

Abhängigkeit der Festigkeit von der Temperatur 132

Das Aneroidbarometer 133

Bewegung von Flüssigkeiten in elastischen Röhren 135

Ueber die Bewegung der Gase; von Th. Graham 138

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen 160

Mechanisches Aequivalent der Wärme 170

Erniedrigung des Gefrierpunkts des Wassers durch mechanischen Druck 172

Spannkraft der Dämpfe in höheren Regionen 175

Ueber den Einfluss der Elemente auf den Siedepunkt organischer Verbindungen 176

Strahlende Wärme 182

Die Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen 189

Zur Photographie 195

Wirkung des Magneten auf das polarisirte Licht 197

Ueber Magnetismus und Diamagnetismus 199

B. *Chemie.*

a. Allgemeine chemische Verhältnisse.

Seite

Aequivalente der einfachen Körper 219

Gegenwart von Silber, Blei und Kupfer im Meerwasser 221

Das Leuchten des Phosphors 222

Einfluſs des Lichts auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs . . 225

Uebersättigung von Salzlösungen 227

b. Unorganische Chemie.

Amorphe Modification des Phosphors 232

Die Hydrate der Schwefelsäure 233

Wirkung des Chlors auf Metallchloride bei Gegenwart von Chloralkalien 234

Neue Verbindung von Schwefel, Chlor und Sauerstoff 235

Die Zersetzung der wässerigen schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoffgas 237

Die beiden Modificationen des Zinnoxyds 239

Aridium, ein wahrscheinlich neues Metall 239

Legirungen von Silber und Kupfer 242

Analogie in der Form von Schwefel- und Sauerstoffverbindungen . 242

Krystallform der rhomboëdrischen Metalle 243

Stickstoffgehalt des Roheisens und Stahls 245

Salpetersaure Salze des Eisenoxyds, Chromoxyds und der Thonerde 247

Arsensaure Salze 249

Chromsaure Salze 251

Rothe Uranverbindungen 254

Zusammensetzung der Mennige 255

Drittes Heft.

Borsaure Salze 257

Verhalten des Borax zu Säuren 267

Molybdänsaure Salze 272

Constitution des Wolframminerals 274

Reducirende Wirkung der Kohle 275

c. Organische Verbindungen.

Oxalsaures Natron-Kali 277

Verbindungen von Ferrocyannickel mit Ammoniak 277

Seite
Verhalten des Kohlenoxydgases zu Kupferoxydullösungen 278
Bildung der Bernsteinsäure durch Gährung 279
Bereitung von Bernsteinsäure aus dem sauren Rückstand von der Salpeteräther-bereitung 280
Bereitung von Salpeteräther 282
Einwirkung des Chlors und Broms auf das Propylen und seine Homologe 282
Zersetzung des Anilins durch salpetrige Säure 285
Die flüchtigen Oele des Holzgeistes 286
Einwirkung der Hitze auf die fetten Säuren bei Gegenwart von alkalischen Basen 287
Methyl- und Aethylunterschwefelsäure sind identisch mit Sulfmethyl- und Sulfäthylschwefelsäure 289
Verbindungen der Carbanilsäure mit Aethyloxyd und Methyloxyd . 291
Trockne Destillation des Zuckers mit Kalk 292
Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Aceton, Mesityloxyd etc. 294
Chlorverbindungen des Naphtalins 296
Verbindungen des Bittermandelöls 302
Platinbasen 307
Ueber die dem Ammoniak homologe Reihe von Basen 317
Säure in der Wurzel der Chiococca racemosa 338
Die Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha 342
Gummigutta 343
Die Farbstoffe des Gelbholzes 347
Rhabarber 353
Cumarin in den Fahamblättern 354
Saponin 354
Scillitin 355
Chinesische Galläpfel 355
Rinde von Rhamnus frangula 356
Storax und Perubalsam 357
Dulcose, ein Homologe des Traubenzuckers 358
Prüfung des Ricinus- und Crotonöls mittelst Alkohol 359
Zusammensetzung der Karpfeneier 359
Kreatin, ein Bestandtheil des Fleisches der Cetaceen 362
Zusammensetzung des Brodes 363
Gefrieren von Eiweifs 363

Seite

Enthaarungsmittel 364
Verhalten der arsenigen Säure gegen Albumin 365
Gehirnsubstanz 366
Cholesterin 366
Vorkommen von Bernsteinsäure im menschlichen Körper 369
Ueber die im Harn enthaltenen Mengen von Ammoniak 370
Harnconcremente von einem Schaf 372
Animalisirung der Baumwolle 372

d. Analytische Beiträge.

Trennung der Magnesia von den Alkalien 373
Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure zur quantitativen Bestimmung von Kali, Natron und Baryt 374
Quantitative Bestimmung der Oxalsäure und Trennung derselben von der Phosphorsäure 374
Bestimmung des Jods 375
Nachweisung von Jod in Mineralwasser 377
Reagenz auf Zucker 377
Prüfung der Chinarinden mittelst Chloroform 378

e. Aschenanalysen.

Asche der Rofskastanie und des Wallnufsbaumes während verschiedener Vegetationsperioden 379
Aschenanalyse von Weizen und Weizenstroh; von Baer 381
Aschenanalyse von Cactus; von Field 382
Asche von Hafer, Heu und dem Rückstand von der Destillation des Kartoffelbranntweins, von A. Porter 382
Aschenanalysen von spanischen Kartoffeln und Eddo; von Thornt. J. Herapath 383
Asche der Kolbenhirse; von R. Wildenstein 383
Analyse der Asche von Kalb- und Rindfleisch; von E. Staffel . . 384
Asche vom Eiweifs und Eigelb der Hühnereier; von Th. Poleck . 385
Analyse der Asche von dem Fleisch, Serum und Blutkuchen eines Pferdes; von R. Weber 386
Analyse von Ochsenblut und Kuhmilch; von R. Weber 389

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVI. Bandes erstes Heft.

Ueber die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale;

von *H. Kolbe.*

(Schlufs.)

Ich habe vor längerer Zeit in diesen Annalen *) über die chemische Constitution des Aldehyds und Chlorals die Vermuthung ausgesprochen, dafs sie gepaarte Verbindungen von formyliger Säure beziehungsweise mit Methyl und Kohlensesquichlorid seyn möchten:

$C_2 H_3 . C_2 H O_3$ Aldehyd
$C_3 Cl_3 . C_2 H O_3$ Chloral

Nach dieser Betrachtungsweise, welche die nahen Beziehungen der beiden Verbindungen zu einander sehr gut veranschaulicht und zugleich die Zersetzung des Chlorals durch Alkalien in Formylchlorid und Ameisensäure auf befriedigende Weise interpretirt, würde sich bei Umwandlung des Aldehyds in Essigsäure und des Chlorals in Chloressigsäure die Oxydation auf das gemeinschaftliche Glied, die formylige Säure, erstrecken und diese unter Wasserbildung in gepaarte Oxalsäure übergehen. Wenn man indessen in Betracht zieht, wie leicht die Elimination dieser

*) Bd. LIV, S. 184.

Wasserstoffäquivalente, wenigstens beim Aldehyd, von Statten geht, so mufs es befremden, dafs bei der Bildung des Chlorals die Einwirkung des Chlors sich lediglich auf den Wasserstoff des Paarlings erstreckt, und grade die durch den Sauerstoff so leicht oxydirbare formylige Säure unverändert läfst. Diese Schwierigkeit wird augenblicklich beseitigt, wenn wir mit Liebig im Chloral, wie im Aldehyd, ein basisches Wasseratom präexistirend annehmen und ersteres als Trichloracetyloxydhydrat, letzteres als Acetyloxydhydrat betrachten :

$$HO\,.\,(C_2\,H_3)\hat{}C_2,\,O \quad \text{Aldehyd}$$
$$HO\,.\,(C_2\,Cl_3)\hat{}C_2,\,O \quad \text{Chloral.}$$

Die Bildung der Chloressigsäure durch Oxydation des Chlorals vermittelst rauchender Salpetersäure würde alsdann, gleich wie bei der Umwandlung des Aldehyds in Essigsäure, durch directe Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff geschehen :

$$\underbrace{HO\,.\,(C_2\,Cl_3)\hat{}C_2,\,O}_{\text{Chloral}} + 2\,O = \underbrace{HO\,.\,(C_2\,Cl_3)\hat{}C_2,\,O_3}_{\text{Chloressigsäure.}}$$

Ebenso gewährt diese Hypothese der Zersetzung des Chlorals durch Kalilauge in Ameisensäure und Formylchlorid eine angemessene Erklärung, wie folgende Gleichung ausdrückt :

$$\underbrace{HO\,.\,(C_2\,Cl_3)\hat{}C_2,\,O}_{\text{Chloral}} + KO\,.\,HO = \underbrace{KO\,.\,H\hat{}C_2,\,O_3}_{\text{ameisens. Kali}} + \underbrace{H\hat{}C_2,\,Cl_3}_{\text{Formylchlorid.}}$$

Was endlich die interessante Metamorphose betrifft, welche Chloralhydrat durch Behandlung mit Schwefelsäure erleidet, so lassen sich aufser der von Städeler *) aufgestellten Formel für das Chloralid : $2\,C_2\,H\,Cl_3\,.\,3\,C_2\,O_2$, welche mit der eben ausgesprochenen Ansicht über die Constitution des Chlorals schwer in Uebereinstimmung zu bringen ist, leicht noch andere Ausdrücke finden, welche von seinem Bildungsprocefs und von seinem chemischen Verhalten eben so gut Rechenschaft geben.

---

*) Diese Annalen Bd. LXI, S. 104.

Man könnte es mit demselben Rechte auch als eine Verbindung von 2 Aeq. Trichloracetyloxyd mit 1 Aeq. Ameisensäurehydrat $= 2\,[(C_2\,Cl_3)\hat{}C_2,\,O] + HO\,.\,H\hat{}C_2,\,O_3$ oder als eine Doppelverbindung von Chloral mit ameisensaurem Trichloracetyloxyd $= HO\,.\,(C_2\,Cl_3)\hat{}C_2,\,O + (C_2\,H_3)\hat{}C_2,\,O\,.\,H\hat{}C_2,\,O_3$ betrachten. Welcher dieser Vorstellungsweisen der Vorzug gebührt, oder welche Ansicht über die rationelle Zusammensetzung des Chloralids überhaupt die richtige ist, bleibt künftigen Untersuchungen zur Entscheidung vorbehalten.

Von den dem Trichloracetyl voraufgehenden intermediären secundären Acetylradicalen, dem Chloracetyl: $(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\hat{}C_2$ und Bichloracetyl: $(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.)\hat{}C_2$ sind, wie schon bemerkt, bis jetzt erst wenige Verbindungen bekannt. Eine der interessantesten ist die der Trichloracetylsäure correspondirende Säure des Chloracetyls, die Chloracetylsäure: $HO\,.\,(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\hat{}C_2,\,O_3$, welche Leblanc *) durch Einwirkung von trocknem Chlorgas auf concentrirte Essigsäure im zerstreuten Lichte dargestellt hat:

$$\underbrace{HO\,.\,(C_2\,H_3)\hat{}C_2,\,O_3}_{\text{Acetylsäure}} + 2\,Cl = \underbrace{HO\,.\,(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\hat{}C_2,\,O_3}_{\text{Chloracetylsäure.}} + H\,Cl$$

Ferner sind hieher wahrscheinlich auch die beiden von Regnault **) beschriebenen Substitutionsproducte des Acetylchlorids zu rechnen, welche bei der Zersetzung des sogenannten Aldehydchlorids (erstes Substitutionsproduct des Chloräthyis) neben dem Acetylchlorid entstehen, nämlich das Chloracetylchlorid: $(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\hat{}C_2,\,Cl_3$ (dreifach gechlortes Chloräthyl) und

*) Ann. de Chim. et de Phys. 2 sér. T. LXXI, p. 353 ff.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. X, p. 212.

Bichloracetylchlorid: $(C_2 \begin{Bmatrix} H \\ Cl_2 \end{Bmatrix})\urcorner C_2$, Cl_3 (vierfach gechlortes Chloräthyl). Die diesen Verbindungen entsprechenden Substitutionsproducte des Acetyl-Oxy-Bichlorids, nämlich das Oxy-Bichlorid vom Chloracetyl und Bichloracetyl sind bis jetzt nicht dargestellt.

Mit obiger Annahme steht die von Regnault bestimmte Dampfdichte des Acetylchlorids (= 4,530), Chloracetylchlorids (= 5,799), Bichloracetylchlorids (= 6,983) und Trichloracetylchlorids (= 8,157) in völliger Uebereinstimmung, wenn wir uns darin ½ Vol. je eines der Radicale mit ½ Vol. Chlor, den gewöhnlichen Condensationsverhältnissen entsprechend, zu 1 Volumen vereinigt denken:

Acetyl: $(C_2 H_3)\urcorner C_2$.		*Acetylchlorid*: $(C_2H_3)\urcorner C_2,Cl_2$.	
2 Vol. Kohlendampf .	1,658	½ Vol. Acetylgas . .	0,932
3 „ Wasserstoff .	0,207	½ „ Chlorgas . .	3,604
1 Vol. Acetyl . . .	1,865	1 Vol. Acetylchlorid .	4,604
		(gef.	4,530)

Chloracetyl: $(C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix})\urcorner C_2$.		*Chloracetylchlorid*: $(C_2 \begin{Bmatrix} H_2 \\ Cl \end{Bmatrix})\urcorner C_2,Cl_2$	
2 Vol. Kohlendampf .	1,658	½ Vol. Chloracetylgas	2,123
2 „ Wasserstoff .	0,138	½ „ Chlorgas . .	3,672
1 „ Chlorgas . .	2,449		
1 Vol. Chloracetyl .	4,247	1 Vol. Chloracetylchlorid	5,795
		(gef.	5,799)

Bichloracetyl: $(C_2 \begin{Bmatrix} H \\ Cl_2 \end{Bmatrix})\urcorner C_2$.		*Bichloracetylchlor*.: $(C_2 \begin{Bmatrix} H \\ Cl_2 \end{Bmatrix})\urcorner C_2,Cl_2$	
2 Vol. Kohlendampf .	1,658	½ Vol. Bichloracetylgas	3,314
1 „ Wasserstoff .	0,069	½ „ Chlorgas . .	3,672
2 „ Chlorgas . .	4,898		
1 Vol. Bichloracetyl .	6,628	1 Vol. Bichloracetylchlor.	6,986
		(gef.	6,983)

Trichloracetyl: $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2$		*Trichloracetylchlor.:* $(C_2Cl_3)^{\frown}C_2,Cl_2$	
2 Vol. Kohlendampf .	1,658	½ Vol. Trichloracetylgas	4,502
3 „ Chlorgas . .	7,346	½ „ Chlorgas . .	3,672
1 Vol. Trichloracetyl .	9,004	1 „ Trichloracetylchlor.	8,174
			(gef. 8,157)

Die Metamorphosen, welche das Aethylchlorür durch Einwirkung von Chlor der Reihe nach durchläuft, lassen sich durch die nachstehend zusammengestellten rationellen Formeln der dabei nach einander auftretenden Zersetzungsproducte veranschaulichen:

Aethylchlorür . . . . . $(C_4\ H_5)\ Cl$ éther hydrochlorique

Acetylchlorür-Chlorwasserstoff $(C_2\ H_3)^{\frown}C_2, Cl . H\ Cl$ éther hydrochlor. monochloruré

Acetylchlorid . . . . . $(C_2\ H_3)^{\frown}C_2, Cl_3$ éther hydrochlor. bichloruré

Chloracetylchlorid . . . . $(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)^{\frown}C_2, Cl_3$ éther hydrochlor. trichloruré

Bichloracetylchlorid . . . $(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.)^{\frown}C_2, Cl_3$ éther hydrochlor. quadrichloruré

Trichloracetylchlorid . . . $(C_2\ Cl_3)^{\frown}C_2, Cl_3$ éther hydrochlor. perchloruré.

Es bleibt hier noch die Frage nach der chemischen Constitution derjenigen Körper zu beantworten, welche durch Substitution aus den Verbindungen der andern, dem Acetyl homologen Radicale hervorgehen. Was die beiden Chlorbuttersäuren und Chlorvaleriansäuren, so wie die Nitropropionsäure betrifft, so gestattet die Annahme der gepaarten Radicale: $(C_4\ H_5)^{\frown}C_2$, $(C_6\ H_7)^{\frown}C_2$ und $(C_8\ H_9)^{\frown}C_2$ in der Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure und ihre Analogie mit der Essigsäure kaum eine andere Erklärung obiger Substitutionsprocesse, als die, dafs auch in den Paarlingen dieser Radicale Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor, Untersalpersäure u. a. Statt finden,

und dafs daraus ebenfalls neue secundäre Radicale hervorgehen, welche noch die Constitution der primären besitzen. Wir drücken demnach die Zusammensetzung der Nitropropionsäure, der Chlorbuttersäure und der Chlorvaleriansäure durch folgende rationelle Formeln aus :

$HO . (C_4 \begin{cases} H_4 \\ NO_4 \end{cases})\urcorner C_2, O_3$ Nitropropionsäure

$HO . (C_6 \begin{cases} H_5 \\ Cl_2 \end{cases})\urcorner C_2, O_3$ Bichlorbuttersäure

$HO . (C_6 \begin{cases} H_3 \\ Cl_4 \end{cases})\urcorner C_2, O_3$ Quadrichlorbuttersäure

$HO . (C_8 \begin{cases} H_7 \\ Cl_2 \end{cases})\urcorner C_2, O_3$ Bichlorvaleriansäure

$HO . (C_8 \begin{cases} H_5 \\ Cl_4 \end{cases})\urcorner C_2, O_3$ Quadrichlorvaleriansäure.

Viel schwieriger ist es, sich von den Metamorphosen, welche die Formylverbindungen durch Chlor erleiden, Rechenschaft zu geben. Obschon ich die Existenz eines secundären Formylradicals von der Zusammensetzung $Cl\urcorner C_2$ nicht in Abrede stelle, vielmehr der Ueberzeugung bin, das dieses Radical in dem gechlorten ameisensauren Aethyloxyd und Methyloxyd vorhanden sey, so scheint mir doch die Annahme desselben in den Substitutionsproducten der einfachen Formylverbindungen, z. B. im gechlorten Formylchlorid, Formyl-Oxy-Bichlorid etc. höchst gewagt und unwahrscheinlich. Schon das Verhalten des Ameisensäurehydrats gegen Chlor, welches dadurch bekanntlich nicht in Chlorformylsäure ($HO . Cl\urcorner C_2, O_3$), sondern in Chlorwasserstoffsäure und Kohlensäure umgewandelt wird, weist unzweideutig darauf hin, dafs sich hier andere Verwandtschaften geltend machen, als bei denjenigen Verbindungen, deren Radicale im Paarlinge einen Kohlenwasserstoff enthalten. Eine ganz analoge Zersetzung erleidet das Formylchlorid, welches durch Behandlung mit Chlor bekanntlich in 2 Aeq. Kohlensuperchlorid zerfällt :

$$\underbrace{H\frown C_2,\ Cl_3}_{\text{Formylchlorid}} + 2\ Cl = \underbrace{2\ C\ Cl_3}_{\text{Kohlensuper-chlorid.}} + H\ Cl$$

Wenigstens möchte sich für die Ansicht, dafs das Kohlensuperchlorid Formylchlorid ($Cl\frown C_2$, Cl_3) oder Trichlormethylchlorür ($C_2\ Cl_3$, Cl) oder sonst etwas sey, aus dem chemischen Verhalten desselben schwerlich ein Argument entnehmen lassen. — Leider ist das gechlorte Formyl-Oxy-Bichlorid (das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Methyloxyd von der empirischen Zusammensetzung ($C_2\ Cl_3\ O$) zu wenig studirt, um aus seinem Verhalten auf seine Constitution zu schliefsen. Vielleicht ist dasselbe eine einfache Verbindung von Kohlensuperchlorid mit Chlorkohlenoxyd und nach der rationellen Formel: $C\ Cl_2 . C \left\{\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}\right.$ zusammengesetzt. Jedenfalls scheint dies Product nicht mehr die Constitution des Methyloxyds, noch auch die des Formyl-Oxy-Bichlorids zu besitzen; zum Wenigsten deutet die von Regnault gemachte Beobachtung, dafs das sog. Perchlormethyloxyd in Gasform eine andere, nur halb so grofse Condensation der Elemente besitzt, wie diejenige Verbindung, woraus es direct abgeleitet ist, darauf hin, dafs mit der Umwandlung des Formyl-Oxy-Bichlorids (des zweifach gechlorten Methyloxyds) in Perchlormethyloxyd eine Aenderung in den Lagerungsverhältnissen der Atome stattgefunden hat.

Ob das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Schwefelmethyl eine der vorigen Verbindung analoge Zusammensetzung besitzt und ob dieselbe durch die rationelle Formel: $C\ Cl_2 . C \left\{\begin{matrix} S \\ Cl \end{matrix}\right.$ ausgedrückt werden darf, ist gegenwärtig unmöglich zu entscheiden.

Malaguti *) hat in seiner bewundernswürdigen Arbeit über die gechlorten Aether zuerst die Ansicht ausgesprochen

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3 sér. T. XVI, p. 4 ff.

und durch kräftige Argumente unterstützt, dafs die von ihm untersuchten zusammengesetzten gechlorten Aetherarten (worin aller Wasserstoff gegen Chlor ausgewechselt ist) keinen Perchloräther, wie man ihn für sich kennt (Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid), enthalten, dafs sie vielmehr noch die nämliche Constitution besitzen, wie die normalen Aetherarten, deren Abkömmlinge sie sind. Die Zusammensetzung des Perchloressigäthers würde alsdann durch die rationelle Formel: $(C_4\,Cl_3)\,O\,.\,(C_2\,Cl_3)\widehat{}C_2,\,O_2$ auszudrücken seyn. Wenn man sich dagegen vorstellt, dafs das Aethyloxyd in dem Essigäther bei der Umwandlung in Perchloressigäther dieselbe Metamorphose erfährt, wie im freien Zustande, nämlich dafs es dabei in Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid: $(C_2\,Cl_3)\widehat{}C_2,\,\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ übergeht, so wäre der Perchloressigäther als trichloracetylsaures Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid $= (C_2\,Cl_3)\widehat{}C_2,\,\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.\,.\,(C_2\,Cl_3)\widehat{}C_2,\,O_2$ zu betrachten.

Abgesehen von denjenigen Argumenten, welche Malaguti schon gegen das Vorhandenseyn des Perchloräthers, wie man ihn im freien Zustande kennt, in dem Perchloressigäther geltend gemacht hat, so ist es, wie mir scheint, schon an und für sich wenig wahrscheinlich, dafs bei einer die molekulare Gruppirung der Atome so völlig verändernden Metamorphose, wie z. B. die Verwandlung des kohlensauren Aethyloxyds: $(C_4\,H_5)\,O\,.\,CO_2$ in kohlensaures Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid: $(C_2\,Cl_3)\widehat{}C_2,\,\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.\,.\,CO_2$ voraussetzt, die beiden Glieder, Kohlensäure und Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid, vereinigt bleiben. — Was den Einwand betrifft, den man hier erheben könnte, dafs es nämlich räthselhaft bleibe, weshalb beim Aethyloxyd, wenn es mit Säuren verbunden ist, die Einwirkung von Chlor in der molekularen Gruppirung der Atome keine Aenderung bewirkt, während das freie Aethyloxyd unter gleichen

Verhältnissen sogleich in eine Acetylverbindung übergeht, so bedarf es, um diesen Einwand zu entkräften, nur einer Hinweisung auf die zahlreichen Fälle, wo eine Verbindung ihr Bestehen allein der Vereinigung mit einem andern Körper oder schon der blofsen Gegenwart eines solchen verdankt. Die Carbaminsäure, Cyansäure und viele andere bestehen bekanntlich nur in Verbindung mit Basen, daraus abgeschieden setzen sie sich augenblicklich zu einfacheren Atomgruppen um. Wir wissen ferner, dafs ein Zusatz von ein paar Tropfen Kalilauge zu der neutralen wässerigen Lösung einer grofsen Menge ätherschwefelsaures Kali hinreicht, um die leichte Zersetzbarkeit dieser Verbindung durch Kochen vollständig zu verhindern. Hat man endlich kein Bedenken getragen, der Ansicht beizupflichten, dafs in der Benzid- und Naphtalin-Unterschwefelsäure die darin vermuthete Unterschwefelsäure durch Aufnahme des Paarlings eine im freien Zustande ihr gänzlich mangelnde Beständigkeit gewinne, so erscheint die Vorstellung gewifs nicht minder gerechtfertigt, dafs in den zusammengesetzten Aetherarten die Elemente des Aethyloxyds, in Folge dessen Vereinigung mit Säuren, mit gröfserer Kraft zusammengehalten werden, als es bei dem freien Aethyloxyd der Fall ist, so dafs die ursprüngliche Gruppirung der Atome dieselbe bleibt, auch wenn sämmtliche Wasserstoffäquivalente einer zusammengesetzten Aetherart durch Chlor substituirt werden. Man könnte diese Eigenschaft so vieler binärer Verbindungen, durch die Vereinigung mit einem dritten Körper an Stabilität zu gewinnen, mit der Wirkung eines starken Magneten auf zwei schwächere Magnete vergleichen, welche allein nicht im Stande sind, sich zu tragen, diese Fähigkeit aber durch Annäherung des ersten stärkeren Magneten erhalten.

Es darf hierbei nicht befremden, dafs es bis jetzt nicht gelungen ist und vielleicht niemals gelingen wird, die gechlorten zusammengesetzten Aetherarten in die normalen Aether

durch einen ähnlichen Procefs zurückzuführen, wie wir die Chloressigsäure wieder in Essigsäure, das Chloranilin in Anilin verwandeln. Der Zusammenhalt ihrer näheren Bestandtheile, der gechlorten Säure und des gechlorten Aethyloxyds, scheint eben durch den Eintritt von Chlor an die Stelle des Wasserstoffs bis zu einem solchen Grade gelockert zu seyn, dafs es eines verhältnifsmäfsig nur schwachen Anstofses bedarf — durch Wärme, Einwirkung der Alkalien, Alkohol etc. — um eine wesentliche Aenderung in der molekularen Gruppirung ihrer Atome zu Wege zu bringen. Alle Versuche, aus den gechlorten Aetherarten die ursprünglichen Verbindungen direct wiederherzustellen, sind bis jetzt resultatlos geblieben, und werden wahrscheinlich auch stets an der geringen Beständigkeit derselben scheitern.

Den geeignetsten Anhaltspunkt und Prüfstein für die Beurtheilung der Frage über die rationelle Zusammensetzung der gechlorten zusammengesetzten Aetherarten bieten unstreitig ihre höchst interessanten und zahlreichen Metamorphosen dar, deren Kenntnifs wir hauptsächlich Malaguti und Cahours verdanken. Prüfen wir daher, welche Erklärung obige Betrachtungsweise ihnen gewährt.

Die Verwandlungen der gechlortes Aethyloxyd enthaltenden gechlorten Aetherarten durch Kali, Ammoniak, Alkohol, Holzgeist etc. zeigen darin eine sehr merkwürdige Uebereinstimmung, dafs die resultirenden Zersetzungsproducte die nämlichen sind, welche eine Verbindung oder ein Gemenge der betreffenden (gechlorten) Säure mit Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid (Chloraldehyd) liefern würde. Man kann demnach mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs bei ihnen die Berührung mit jenen Agentien überall zuerst eine Spaltung in die beiden sie zusammensetzenden Atomgruppen, gechlortes Aethyloxyd und die (gechlorte) Säure bewirkt. Da aber, wie es scheint, weder ein gechlortes Aethyloxyd als solches für sich existiren kann, dieses vielmehr sich in die metamere Verbindung, Trichloracetyl-

Oxy-Bichlorid : $(C_2 Cl_3)\hat{}C_2$, $\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ umzusetzen strebt, noch auch die vom gechlorten Aethyloxyd getrennten Säuren (mit Ausnahme von Kohlensäure) im wasserfreien Zustande Bestand haben, so erfolgt wahrscheinlich gleich im Abscheidungsmomente ein Austausch von 1 Aeq. Sauerstoff gegen 1 Aeq. Chlor des in seiner Umsetzung begriffenen gechlorten Aethyloxyds, wodurch einerseits ein der hypothetisch wasserfreien Säure correspondirendes Oxy-Chlorid, oder durch Umlagerung der Atome ein directes Zersetzungsproduct, anderseits Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid gebildet wird. Jene Metamorphose läfst sich am besten durch folgende allgemeine Gleichung veranschaulichen, worin Ac das Säureradical bedeutet :

$$(C_4Cl_5)O.Ac\,O_3=(C_2Cl_3)\hat{}C_2,\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.+Ac\,O_3=(C_2Cl_3)\hat{}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.+Ac\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$$

In der That findet sich das Glied $(C_2 Cl_3)\hat{}C_2$, $\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$ (das sog. Chloraldehyd) als constantes Zersetzungsproduct aller gechlortes Aethyloxyd enthaltenden zusammengesetzten Aetherarten durch Wärme, und aufserdem eine dem Ausdruck Ac $\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$ entsprechende Verbindung oder wenigstens directe Zersetzungsproducte der letzteren. Einer ganz ähnlichen Metamorphose durch höhere Temperatur unterliegen die gechlorten Methyloxydäther, blofs mit dem Unterschiede, dafs hier, statt $(C_2 Cl_3)\hat{}C_2$, $\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$, Chlorkohlenoxyd auftritt, nämlich :

$$(C_2 Cl_3)\ O\ .\ Ac\ O_3 = 2\ C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right. + Ac\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$$

Nach den so eben angedeuteten Vorgängen erfolgt die Umwandlung des Perchloressigäthers, wenn man seine Dämpfe durch eine glühende Glasröhre leitet, in 2 Aequivalente der gleich zusammengesetzten Verbindung, des Trichloracetyl-Bioxy-Chlorids (Chloraldehyds) :

$$\underbrace{(C_4\,Cl_5)\,O\,.\,(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,O_2}_{\text{Perchloressigäther}} = (C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.\,.\,(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,O_2$$

$$= \underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}}$$

die Zersetzung des gechlorten ameisensauren Aethyloxyds in Chloraldehyd und Chlorkohlenoxyd :

$$\underbrace{(C_4\,Cl_5)\,O\,.\,Cl\urcorner C_2,\,O_2}_{\text{Perchlorameisenäther}} = (C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right. + Cl\urcorner C_2,\,O_2$$

$$= \underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}} + 2\,C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.$$

die des Perchloroxaläthers in Chloraldehyd, Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd (letztere beiden ohne Zweifel Zersetzungsproducte der noch unbekannten Verbindung $C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$) :

$$\underbrace{(C_4\,Cl_5)\,O\,.\,C_2\,O_3}_{\text{Perchloroxaläther}} = (C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right. + C_2\,O_3$$

$$= \underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}} + C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right. + CO$$

ferner die Zersetzung des dem Perchlorameisenäther isomeren gechlorten essigsauren Methyloxyds in Chlorkohlenoxyd und Chloraldehyd :

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\,O\,.\,(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,O_2}_{\text{gechlortes essigs. Methyloxyd}} = 2\,C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right. + \underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}}$$

die des gechlorten ameisensauren Methyloxyds in 4 Aequivalente des isomeren Chlorkohlenoxyds :

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\,O\,.\,Cl\urcorner C_2,\,O_2}_{\text{gechlort. ameisens. Methyloxyd}} = \underbrace{4\,C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chlorkohlenoxyd}}$$

die des gechlorten oxalsauren Methyloxyds in Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd :

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\,O\,.\,C_2\,O_3}_{\text{gechlortes oxals. Methyloxyd.}} = 2\,C\,\begin{Bmatrix}O\\Cl\end{Bmatrix} + C_2,\,\begin{Bmatrix}O_2\\Cl\end{Bmatrix} = 3\,C\,\begin{Bmatrix}O\\Cl\end{Bmatrix} + CO.$$

Die etwas abweichende Metamorphose, welche der Perchlorkohlensäureäther beim Erhitzen erleidet, nämlich in Chloraldehyd, Kohlensesquichlorid und Kohlensäure :

$$\underbrace{(C_4\,Cl_5)\,O\,.\,CO_2}_{\text{Chlorkohlensäureäther}} = (C_2\,Cl_3)\widehat{}C_2,\,\begin{Bmatrix}O\\Cl_2\end{Bmatrix} + CO_2$$

$$= \tfrac{1}{2}\Big(\underbrace{(C_2\,Cl_3)\widehat{}C_2,\,\begin{Bmatrix}O_2\\Cl\end{Bmatrix}}_{\text{Chloraldehyd}}\Big) + C_2\,Cl_3 + CO_2$$

beruht offenbar theils auf der Eigenschaft der Kohlensäure, im wasserfreien Zustande existiren zu können, theils auf ihrer Flüchtigkeit. Letztere ist wahrscheinlich hauptsächlich die Ursache, dafs sich die Kohlensäure im Augenblicke, wo sie mit dem in seiner Umsetzung begriffenen intermediären Product, dem Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid : $(C_2\,Cl_3)\widehat{}C_2,\,\begin{Bmatrix}O\\Cl_2\end{Bmatrix}$ ein Aeq. Sauerstoff gegen ein Aeq. Chlor vertauschen sollte, dieser Metamorphose entzieht, so dafs das Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid allein dem weiteren Zersetzungsprocefs unterliegt und wir daher, statt Chloraldehyd und Chlorkohlenoxyd, vielmehr Kohlensäure und die Zersetzungsproducte des Trichloracetyl-Oxy-Bichlorids, nämlich Chloraldehyd und Kohlensesquichlorid erhalten.

Obigen Voraussetzungen entsprechend sehen wir den Perchloressigäther : $(C_4Cl_5)O.(C_2Cl_3)\widehat{}C_2,O_2\Big(=2(C_2Cl_3)\widehat{}C_2,\begin{Bmatrix}O_2\\Cl\end{Bmatrix}\Big)$ gegen Kali, Ammoniak und Alkohol sich genau wie Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid (Chloraldehyd) verhalten, indem Kali damit trichloracetylsaures Kali und Chlorkalium; Ammoniak Trichlor-

acetyl-Bioxyd-Amid (Chloracetamid) und Chlorammonium; Alkohol trichloracetylsaures Aethyloxyd und Chlorwasserstoffsäure erzeugt. — In gleicher Weise verhalten sich gechlortes ameisensaures Aethyloxyd und das metamere essigsaure Methyloxyd gegen jene Agentien wie ein Gemenge von Chlorkohlenoxyd und Chloraldehyd (vergl. ihre Verwandlungen in höherer Temperatur S. 12). Kalilauge verwandelt sie in trichloracetylsaures, kohlensaures und chlorwasserstoffsaures Kali; Ammoniak in Chloracetamid, Salmiak (und ohne Zweifel in Carbamid oder dessen Zersetzungsproducte); Alkohol in trichloracetylsaures und oxychlorkohlensaures Aethyloxyd nebst Salzsäure; Holzgeist in die correspondirenden Methyläther. — Das gechlorte kohlensaure Aethyloxyd, welches mit Kali in kohlensaures, chlorwasserstoffsaures und ameisensaures Kali (letzteres offenbar Zersetzungsproduct des vorher gebildeten trichloracetylsauren Kali's) übergeht, durch Ammoniak in Chlorammonium, Chloracetamid (und wahrscheinlich Carbamid oder carbaminsaures Ammoniumoxyd) zerfällt und mit Alkohol neben Salzsäure trichloracetylsaures und kohlensaures Aethyloxyd liefert, gleicht in diesen Metamorphosen einer lockeren Verbindung von Chloraldehyd und Chlorkohlenoxyd: $(C_4Cl_3)O.CO_2 = (C_2Cl_3)^{\frown}C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right. + C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.$, oder einer Verbindung von Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid mit Kohlensäure: $(C_4Cl_3)O.CO_2 = (C_2Cl_3)^{\frown}C_2, \left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right. . CO_2$, wenn man annehmen darf, dafs das Trichloracetyl-Oxy-Bichlorid im Entstehungsmomente sich analog dem Trichloracetyl-Bioxy-Chlorid mit den Elementen des Wassers in Trichloracetylsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandeln kann. — Das gechlorte oxalsaure Aethyloxyd, welches mit Kali trichloracetylsaures, oxalsaures und salzsaures Kali; mit Ammoniak Chloracetamid, Salmiak und wahrscheinlich Oxamid; mit Alkohol trichloracetylsaures und oxalsaures Aethyloxyd nebst Salzsäure und

Aethylchlorür liefert, verhält sich gleich einer Verbindung von Chloraldehyd und einem dem Oxamid entsprechenden, noch hypothetischen Oxal-Bioxy-Chlorid: C_2, $\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$, von dem sich voraussetzen läfst, dafs es sich mit Ammoniak in Chlorammonium und Oxamid zerlegt. Malaguti hat bei der Zersetzung des gechlorten oxalsauren Aethyloxyds durch Alkohol neben Oxaläther und Chloressigäther bekanntlich aufserdem noch die Bildung des Körpers: $C_8 Cl_5 O_7$ (Chloroxethid, M.) beobachtet, welchem die Formel: $(C_6 Cl_5) O . 2 C_2 O_2$ (?) entspricht.

Auf gleiche Weise stimmt die Zerlegung des gechlorten oxalsauren Methyloxyds durch Kali in oxalsaures, kohlensaures und salzsaures Kali, durch Alkohol in Salzsäure, oxalsaures und chlorkohlensaures Aethyloxyd, durch Ammoniak in Salmiak, Carbamid (und ohne Zweifel Oxamid) ganz mit dem Verhalten einer Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit dem eben erwähnten hypothetischen Oxal-Bioxy-Chlorid überein.

Nach Analogie der übrigen zusammengesetzten gechlorten Aetherarten sollte man erwarten, dafs das gechlorte ameisensaure Methyloxyd sich gegen obige Agentien wie Chlorkohlenoxyd verhielte, nämlich: $(C_2 Cl_3) O . Cl C_2, O_2 = 4 C \left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.$, welche Metamorphose wirklich durch Einwirkung höherer Temperatur hervorgebracht wird. Damit stimmt auch die Bildung von oxychlorkohlensaurem Aethyloxyd und Salzsäure durch Behandlung des gechlorten Aethers mit Alkohol überein; anstatt jedoch, jener Voraussetzung gemäfs, mit Ammoniak Chlorammonium und Carbamid, oder dessen Zersetzungsproducte zu geben, soll nach Cahours dabei die Bildung von Trichloracetyl-Bioxyd-Amid (Chloracetamid) Statt haben.

Obschon die von Cahours für jene Verbindung gefundene procentische Zusammensetzung mit der des Chloracetamids genau übereinstimmt, kann ich nicht umhin, obige Angabe stark in

Zweifel zu ziehen und mufs vermuthen, dafs sie auf irgend einem Irrthum beruhe. Diese Vermuthung wird dadurch bestärkt, dafs, wenn man versucht, aus der Formel des gechlorten ameisensauren Methyloxyds die des Chloracetamids abzuleiten, zwei Atome Sauerstoff übrig bleiben, von deren Verwendung man sich keine Rechenschaft zu geben weifs, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$\underbrace{(C_2Cl_3)O.Cl\urcorner C_2, O_3}_{\text{gechlortes ameisens. Methyloxyd}} + 2NH_3 = \underbrace{(C_2Cl_3)\urcorner C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.}_{\text{Chloracetamid.}} + NH_4Cl + 2O$$

Es wäre wünschenswerth, dafs Cahours jenen Versuch wiederholte und die obwaltenden Zweifel beseitigte.

Ich enthalte mich, den Chlorbernsteinäther und die von Malaguti beschriebenen complicirten Zersetzungen desselben in's Bereich dieser Betrachtungen zu ziehen, da ich glaube, dafs erst die Metamorphosen, welche die freie Bernsteinsäure durch Chlor erleidet, untersucht und festgestellt seyn müssen, ehe man sich über die rationelle Zusammensetzung des Chlorbernsteinäthers und seiner Zersetzungsproducte Rechenschaft geben kann.

Die völlige Uebereinstimmung, welche das gechlorte essigsaure Methyloxyd und das gechlorte ameisensaure Aethyloxyd — so weit wir gegenwärtig Kenntnifs davon besitzen — in ihrem chemischen Verhalten zeigen, hat die meisten Chemiker veranlafst, sie für identisch zu halten. Während über die Art und Weise, wie man sich die Elemente darin gruppirt vorstellen kann, die verschiedensten Ansichten herrschen, hat man die supponirte Identität jener beiden Verbindungen als Argument benutzt, um damit die Vorstellung, dafs die zusammengesetzten gechlorten Aetherarten noch die Constitution der normalen Verbindungen besitzen, zu bestreiten. Ich bin weit entfernt, daraus, dafs die bis jetzt genauer untersuchten gechlorten Aetherarten in ihrer rationellen Zusammensetzung mit denjenigen, woraus sie

entstanden sind, noch eine Uebereinstimmung zeigen, zu folgern, dafs bei der Einwirkung des Chlors auf alle andere zusammengesetzte Aetherarten die molekulare Gruppirung der Atome und näheren Bestandtheile ebenfalls ungeändert bleiben müsse; ich halte es im Gegentheil für mehr als wahrscheinlich, dafs Aetherarten von complicirterer Zusammensetzung, z. B. die gechlorten Amyläther, Valeriansäure- oder gar Margarinsäure-Aether, schon ehe aller Wasserstoff durch Chlor verdrängt ist, längst nicht mehr die Constitution der ursprünglichen Aether besitzen. Vielleicht gehört dahin auch schon der gechlorte Bernsteinäther, dessen complicirte Zusammensetzung und Verwandlungen vermuthen lassen, dafs der Austausch des Wasserstoffs durch Chlor eine viel tiefer eingreifende Zersetzung zur Folge gehabt hat. Die Identität des gechlorten ameisensauren Aethyloxyds und gechlorten essigsauren Methyloxyds, auch wenn sie erwiesen wäre, kann wenig für unsere Ansichten über die Natur anderer gechlorter Aetherarten auch nicht absolut maafsgebend seyn. — Gleichwohl bin ich nicht der Ansicht, dafs die beiden letztgenannten Verbindungen darum, weil sie ein gleiches Verhalten zeigen, gleiche chemische Constitution besitzen und wirklich identisch sind. Wenn wir die beiden Aetherarten nach den rationellen Formeln :

$(C_4\,Cl_5)\,O\,.\,Cl\urcorner C_2,\,O_3$ gechlortes ameisens. Aethyloxyd
$(C_2\,Cl_3)\,O\,.\,(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,O_3$ gechlortes essigs. Methyloxyd

zusammengesetzt betrachten, und dabei berücksichtigen, dafs ihre näheren Bestandtheile — $(C_4\,Cl_5)\,O$ und $Cl\urcorner C_2,\,O_3$ einerseits, $(C_2\,Cl_3)\,O$ und $(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,O_3$ andererseits — nur lose gebunden sind, dafs ferner, da keiner derselben im ungebundenen Zustande existiren kann, in dem Augenblicke, wo durch den Einflufs irgend eines chemischen Agens das chemische Gleichgewicht derselben zerstört wird, der weiteren Zersetzung eine Umlagerung der Atome im folgenden Sinne vorauf geht :

$$\underbrace{(C_4\,Cl_5)\,O}_{\text{gechlortes Aethyloxyd}}\,.\,\underbrace{Cl\urcorner C_2,\,O_3}_{\text{ameisens.}} = \underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}} + 2\,\underbrace{C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chlorkohlenoxyd}}$$

$$\underbrace{(C_2\,Cl_3)\,O}_{\text{gechlort. essigs.}}\,.\,\underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,O_2}_{\text{Methyloxyd}} = \underbrace{2\,C\left\{\begin{matrix}O\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chlorkohlenoxyd}} + \underbrace{(C_2\,Cl_3)\urcorner C_2,\,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Chloraldehyd}}$$

Metamorphosen, welche unter dem Einflufs höherer Temperatur wirklich erfolgen, so wird es leicht begreiflich, wefshalb jene beiden Körper gegen die Agentien, welche im Stande sind, eine solche Störung im chemischen Gleichgewichte ihrer Bestandtheile hervorzubringen (vergl. S. 14), ein gleiches Verhalten zeigen, oder wenigstens damit die nämlichen Zersetzungsproducte liefern. Dafs sie aufserdem hinsichtlich ihrer sog. physikalischen Eigenschaften, des spec. Gewichts, Siedepunkts, der Dampfdichte etc. übereinstimmen, kann am wenigsten befremden, da schon die beiden normalen Aetherarten, woraus sie entstehen, in dieser Beziehung eine vollkommene Gleichheit beweisen. Essigsaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd unterscheiden sich bekanntlich nur durch ihr abweichendes Verhalten beim Kochen mit Alkalien. Offenbar verdanken sie diefs Unterscheidungsmerkmal der gröfseren Stabilität ihrer Bestandtheile, ohne dieselbe würde man sie wahrscheinlich ebenfalls für identisch gehalten haben. Ich bin überzeugt, dafs man bei sorgsamer Untersuchung und Vergleichung der beiden in Rede stehenden gechlorten Aetherarten, z. B. bezüglich ihrer lichtbrechenden Kraft oder ihres Verhaltens gegen solche Körper, welche sie nicht zerlegen, hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse, etwa in Aether, Benzol u. a., kleine Abweichungen auffinden und so dahin gelangen wird, ihre Verschiedenartigkeit auch auf experimentellem Wege darzuthun.

Wenn die vorhin betrachteten zusammengesetzten Aetherarten, worin aller Wasserstoff durch Chlor ausgetauscht ist, noch die Constitution der ursprünglichen Verbindungen besitzen, so folgt daraus von selbst, dafs auch in den intermediären Producten die molekulare Gruppirung der Atome die nämliche seyn mufs. Dem zweifach gechlorten Essigäther, welcher durch Wasser und Kali in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird, entspricht daher die rationelle Formel: $(C_4 \left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.)O \,.\, (C_2H_3)\urcorner C_2, O_3$. Seiner Zersetzung in die genannten Producte geht wahrscheinlich in ähnlicher Weise, wie beim Perchloressigäther, eine Trennung der beiden Glieder, und da $(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.)O$ für sich keinen Bestand hat, eine Umsetzung dieser Atome zu $(C_2H_3)\urcorner C_2, \left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ (Acetyl-Oxy-Bichlorid) vorauf. Das durch einen weiter fortschreitenden Substitutionsprocefs gebildete dreifach gechlorte essigsaure Aethyloxyd ist entweder acetylsaures Trichloräthyloxyd $(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right.)O \,.\, (C_2H_3)\urcorner C_2, O_3$ oder monochloracetylsaures Bichloräthyloxyd $(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.)O \,.\, (C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\urcorner C_2, O_3$. Das chlorhaltige zerfliefsliche Kalisalz, welches sich daraus nach Leblanc durch Kalilauge bildet, ist wahrscheinlich monochloracetylsaures Kali, gemengt mit essigsaurem Salz, und der gleichzeitig abgeschiedene ölartige Körper möglicher Weise ein secundäres Zersetzungsproduct, aus der Monochloracetylsäure durch einen ähnlichen Procefs entstanden, wie das Formylchlorid aus der Trichloracetylsäure.

Durch Destillation der Trichloracetylsäure mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, so wie durch Behandlung des Trichloracetyl-Bioxy-Chlorids mit Alkohol entsteht bekanntlich ein der vorigen Verbindung isomerer Aether, trichloracetylsaures Aethyloxyd, welcher in seinem Verhalten und namentlich dadurch

wesentlich von jenem abweicht, dafs durch Kochen mit Kalilauge Alkohol reproducirt wird. Eine blofse Vergleichung ihrer rationellen Formeln genügt, um sich von jener Isomerie Rechenschaft zu geben :

$(C_4 \left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.) O . (C_2 \left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)\widehat{}C_2, O_2$ dreifach gechlorter Essigäther

$(C_4 H_5) O . (C_2 Cl_3)\widehat{}C_2, O_2$ trichloracetyls. Aethyloxyd.

Von den im Allgemeinen weniger sorgfältig studirten intermediären Substitutionsproducten der zusammengesetzten Aetherarten, worin nur ein Theil des Wasserstoffs durch Chlor vertreten ist, zeichnen sich das zweifach gechlorte essigsaure Methyloxyd und zweifach gechlorte ameisensaure Aethyloxyd dadurch aus, dafs sie wie die Endproducte dieser Substitution nicht blofs isomer sind, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten übereinstimmen, ohne jedoch identisch zu seyn. Wenn man sie nach den rationellen Formeln :

$(C_2 \left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.) O.(C_2H_3)\widehat{}C_2, O_2$ zweifach gechl. essigs. Methyloxyd

$(C_4 \left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.) O. H\widehat{}C_2, O_2$ zweifach gechl. ameisens. Aethyloxyd

zusammengesetzt betrachtet, so ist leicht zu erklären, dafs beide durch Kali in Essigsäure, Ameisensäure und Salzsäure zerlegt werden. Bei dem ersteren geht diesem Zersetzungsprocefs wahrscheinlich die Umwandlung von $(C_2 \left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.) O$ in $H\widehat{}C_2, \left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ (Formyl-Oxy-Bichlorid), bei dem letzteren die Umsetzung von $(C_4 \left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.) O$ in $(C_2 H_3) C_2, \left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$ (Acetyl-Oxy-Bichlorid) voraus. Im ersteren Falle stammt daher die gebildete Ameisensäure von dem basischen Gliede, im zweiten Falle von dem sauren Bestandtheile der zweifach gechlorten Aetherarten ab; umgekehrt ist die Essigsäure, welche das zweifach gechlorte ameisensaure Aethyloxyd liefert, als Zersetzungsproduct des Gliedes $(C_4 \left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.) O$

zu betrachten, während sie in dem zweifach gechlorten essigsauren Methyloxyd als solche schon präexistirt.

Von allen bis jetzt genauer gekannten chemischen Verbindungen ist den gewöhnlichen, durch die allgemeine Formel: $C_n H_{(n+2)} O_2$ ausdrückbaren Alkoholen wohl keine näher verwandt, als das Phenyloxydhydrat (Phenylsäure): $(C_{12}H_5)O.HO$. Wenn die generellen Charaktere der Alkohole darin bestehen, dafs sich dieselben mit Schwefelsäure zu sogenannten Aetherschwefelsäuren vereinigen, dafs das darin enthaltene Oxyd die Fähigkeit besitzt, unter gleichzeitiger Ausscheidung des Hydratwassers einerseits sich mit Säuren zu neutralen salzartigen Verbindungen, den sog. zusammengesetzten Aetherarten, zu verbinden und anderseits seinen Sauerstoff gegen Chlor, Brom, Schwefel etc. auszuwechseln, und so dem Chlor- oder Schwefeläthyl ähnliche Verbindungen zu liefern, welche sich in die betreffenden Alkohole wieder zurückführen lassen; und dafs sie endlich durch Erhitzen mit den Hydraten der Alkalien oder durch andere Oxydationsmittel in die ihnen zugehörenden gepaarten Säuren verwandelt werden, so erfüllt das Phenyloxyd diese Bedingungen insofern, als es sich mit Schwefelsäure zu Phenyloxydschwefelsäure: $HO.SO_3 + (C_{12}H_5)O.SO_3$ vereinigt, welche analog der Aetherschwefelsäure das basische Wasseratom gegen andere Basen austauscht und neutrale Doppelsalze von schwefelsaurem Phenyloxyd mit schwefelsaurem Metalloxyd liefert, die beim Erhitzen wieder Phenyloxydhydrat geben. Die Uebereinstimmung zeigt sich ferner darin, dafs das Phenyloxyd, wie Gerhardt und Laurent in ihrer schönen Untersuchung über die Phenide *) dargethan haben, im Entstehungsmomente sich mit Säuren, z. B. mit Benzoësäure, zu einer dem Benzoëäther cor-

---

*) Compt. rend. par Gerhardt et Laurent 1849, p. 429.

respondirenden Aetherart: $(C_{12}H_5)O \,.\, (C_{12}H_5)\urcorner C_2, O_3$ (benzoësaures Phenyloxyd):

$(C_4 H_5) O \,.\, (C_{12}H_5)\urcorner C_2, O_3$ benzoësaures Aethyloxyd
$(C_{12}H_5) O \,.\, (C_{12}H_5)\urcorner C_2, O_3$ benzoësaures Phenyloxyd

vereinigt, welche beim Erhitzen mit Kalihydrat wieder in ihre Bestandtheile, Phenyloxydhydrat und Benzoësäure zerfällt. Das Phenyloxydhydrat theilt aufserdem die Eigenthümlichkeit der Alkohole, dem Oxyd entsprechende Verbindungen des Radicals mit den Haloïden zu liefern, wenn man das von Gerhardt und Laurent *) dargestellte Phenylchlorür: $(C_{12}H_5)Cl$ dahin rechnen darf, welches sie durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenyloxydhydrat erhielten, eine ätherartige Verbindung, die sich beim Kochen mit Kalilauge wieder in Phenyloxyd-Kali (phenylsaures Kali) verwandelt.

Was die Fähigkeit der Alkohole anlangt, unter dem Einflusse geeigneter Oxydationsmittel in bestimmte Säuren überzugehen, welche bei gleichem Kohlenstoffgehalt 2 Aeq. Wasserstoff weniger und dafür 2 Aeq. Sauerstoff mehr besitzen, so ist die dem Phenyloxydhydrat zugehörende Säure, nämlich: $HO \,.\, (C_{10}H_3)\urcorner C_2, O_3$ noch unbekannt; indessen dürfte kaum zu bezweifeln seyn, dafs es gelingen wird, dieselbe direct aus dem Phenyloxydhydrat darzustellen, sobald man mit Ernst darauf ausgeht, diese Lücke auszufüllen.

Auf der anderen Seite zeigt das Phenyloxydhydrat wieder sehr bemerkenswerthe Verschiedenheiten von den Alkoholen der fetten Säuren. Die Oxyde der letzteren sind meist mit schwach basischen Eigenschaften begabt und verbinden sich vorzugsweise mit Säuren, wenn sie im Status nascens mit ihnen zusammentreffen. Das Phenyloxyd hingegen, welches zwar auch ähnliche Verbindungen, dieselben aber weit schwieriger eingeht, besitzt

*) Compt. rend. par Gerhardt et Laurent 1849, p. 435.

augenscheinlich eine weit gröfsere Neigung, selbst die Rolle einer Säure zu spielen. Gleich dem Wasser und vielen Metalloxyden, welche sich zu starken Basen wie Säuren und gegen Säuren wie Basen verhalten, vermag es sich mit beiden zu vereinigen, mit den Säuren zu neutralen zusammengesetzten Aetherarten, wie es scheint, jedoch nur dann, wenn die Säure selbst sich im Status nascens befindet, wie es z. B. bei der Zersetzung des sog. Chlorbenzoyls (Benzoyl-Bioxy-Chlorid) durch Phenyloxydhydrat in benzoësaures Phenyloxyd der Fall ist. Viel leichter verbindet sich das Phenyloxydhydrat, wie man weifs, mit den Alkalien unmittelbar zu wirklichen Salzen, woraus stärkere Säuren es unverändert wieder in ölartigen Tropfen abscheiden. Uebrigens scheint auch das Aethyloxyd der sauren Eigenschaften nicht ganz zu entbehren. Die beiden bekannten krystallisirenden Salze, das Aethyloxyd-Kali und Aethyloxyd-Natron, laufen dem Phenyloxyd-Kali vollkommen parallel.

Eine zweite, viel characteristischere Verschiedenheit der Phenylverbindungen von denen der gewöhnlichen Aetherradicale liegt in der verhältnifsmäfsig weit gröfseren Beständigkeit des Phenyls, die sich auf unzweideutige Weise in den merkwürdigen Metamorphosen offenbart, welche das Phenyloxydhydrat erleidet, wenn Chlor, Brom oder Salpetersäure darauf einwirken. Es kann gegenwärtig kaum noch bezweifelt werden, dafs die Chlor-, Brom- und Nitrophenylsäuren noch die ursprüngliche molekulare Gruppirung der Phenylsäure besitzen, dafs sie wahre Substitutionsproducte sind, Oxyde secundärer Phenylradicale, welche an der Stelle von zwei, drei oder sogar noch mehr Wasserstoffäquivalenten eben so viele Aequivalente Chlor, Untersalpetersäure etc. enthalten. Wir kennen bereits die Verbindungen folgender, aus dem Phenyl abgeleiteter secundärer Radicale, von denen es dahin gestellt bleibt, ob sie auch im freien Zustande als solche werden bestehen können:

Phenyl = C_{12}	H_5	Radical der	Phenylsäure
Chlorophenyl . . . C_{12}	H_4 Cl	» »	Chlorophenassäure
Bichlorophenyl . . C_{12}	H_3 Cl_2	» »	Chlorophenessäure
Trichlorophenyl . . C_{12}	H_2 Cl_3	» »	Chlorophenissäure
Perchlorophenyl ? . C_{12}	Cl_5 ?	» »	Chlorophenussäure
Tribromophenyl . . C_{12}	H_2 Br_3	» »	Bromophenissäure
Binitrophenyl . . . C_{12}	H_3 $2\,NO_4$	» »	Nitrophenessäure
Trinitrophenyl . . . C_{12}	H_2 $3\,NO_4$	» »	Nitrophenissäure (Picrinsalpetersäure)
Nitrobichlorophenyl C_{12}	H_2 Cl_2 NO_4	» »	Nitrochlorophenis-säure.

Einen stärkeren Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, dafs die Trichlorophenylsäure, die Binitrophenylsäure und Trinitrophenylsäure noch die chemische Constitution der Phenylsäure besitzen und mit ähnlichen Eigenschaften begabt sind, scheint mir einestheils die Thatsache zu liefern, dafs erstere durch Behandlung mit Kaliumamalgam das Chlor successive gegen Wasserstoff wieder austauscht, anderntheils die von Gerhardt und Laurent gemachte Beobachtung, dafs die beiden Nitrophenylsäuren mit Benzoësäure ganz ähnliche Verbindungen eingehen, wie die Phenylsäure: zusammengesetzte Aetherarten, worin die Binitrophenylsäure und Trinitrophenylsäure die Rolle der Basis spielen, nämlich:

$(C_{12}\,{}^{H_3}_{2\,NO_4})O.(C_{12}H_5)C_2, O_3$ benzoës. Binitrophenyloxyd

$(C_{12}\,{}^{H_2}_{3\,NO_4})O.(C_{12}H_5)C_2, O_3$ benzoës. Trinitrophenyloxyd.

Gleich den Aetherradicalen der Reihe $C_n H_{(n+1)}$, welche die Homologe des Wasserstoffs bilden und die wir uns durch

Verschmelzung von $C_n H_n$ mit H entstanden denken müssen, kann auch das Phenyl als eine Wiederholung des Wasserstoffs, nämlich als Wasserstoff betrachtet werden, zu dem der additionelle Kohlenwasserstoff: $C_{12} H_4$ hinzugetreten ist. Berechtigt zu dieser Annahme schon die zuvor dargelegte Analogie des Phenylalkohols mit den Oxydhydraten jener Aetherradicale, so findet sie noch eine fernere Bestätigung darin, dafs auch den übrigen mannigfachen Verbindungen, welche das Methyl, Aethyl, Amyl etc. eingehen, fast ohne Ausnahme entsprechende Verbindungen des Phenyls parallel laufen. Diese Analogie documentirt sich am Auffälligsten in der Fähigkeit des Phenyls, gleich dem Methyl, Aethyl etc. sich mit 2 Aeq. Kohlenstoff zu einem gepaarten Radical zu vereinigen, dessen Verbindungen mit denen des Acetyls, Propionyls etc. die gröfste Aehnlichkeit besitzen. Zwar ist es noch nicht gelungen, das Phenyloxydhydrat in die Säure: $HO . (C_{12} H_5)\ddot{C}_2$, O_3 auf ähnliche Weise, wie das Methyloxydhydrat in Acetylsäure, oder, was gleichbedeutend ist, aus dem Phenyloxydhydrat direct das Phenylcyanür: $(C_{12}H_5)$ Cy (Benzonitril) darzustellen, welches bekanntlich durch Behandlung mit Alkalien oder Säuren Benzoësäure liefert, allein bis jetzt ist erst *ein* Weg von den vielen, die zu diesem Ziele führen können, versucht, die Destillation von phenyloxydschwefelsaurem Baryt mit Cyankalium [Hofmann *)]. Vielleicht läfst sich durch geeignete Behandlung des von Gerhardt und Laurent entdeckten Phenylchlorürs mit Cyankalium ein günstigeres Resultat erzielen.

Die sehr begründete Vermuthung, dafs die Benzoësäure zu dem Phenyloxydhydrat in der nämlichen Beziehung stehe, wie die Essigsäure zum Methyloxydhydrat, die Propionsäure zum

*) Diese Annalen Bd. LXXIV, S. 32.

Alkohol und die Capronsäure zum Amyloxydhydrat, setzt voraus, dafs alle diese Säuren eine analoge Constitution besitzen und dafs daher die Benzoësäure ebenfalls ein gepaartes Radical sey, worin Phenyl den Paarling von C_2 ausmacht: Benzoyl $= (C_{12}H_5)\urcorner C_2$. Wenn wir diese Hypothese, welche auch durch die Bd. LXXV, S. 233 angeführten Argumente Unterstützung findet, adoptiren, so gewähren die nachstehenden Formeln den einfachsten Ausdruck für die rationelle Zusammensetzung der bekannten Benzoylverbindungen.

Benzoyl $= (C_{12}H_5)\urcorner C_2$

Benzoyloxydhydrat	$HO.(C_{12}H_5)\urcorner C_2, O$	Bittermandelöl
Benzoylsulfhydrat	$HS.(C_{12}H_5)\urcorner C_2, S$	Sulfobenzol [Cahours *)]
Benzoylchlorür-Chlorwasserstoff	$H\,Cl.(C_{12}H_5)\urcorner C_2, Cl$	Chlorobenzol [Cahours **)]
Benzoylbioxyd . . .	$(C_{12}H_5)\urcorner C_2, O_2$?	Benzoëoxyd [Berzelius ***)]
Benzoylsäure . .	$HO.(C_{12}H_5)\urcorner C_2, O_3$	Benzoësäure
Benzoyl-Bioxy-Chlorid	$(C_{12}H_5)\urcorner C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$	sog. Chlorbenzoyl
Benzoyl-Bioxy-Bromid	$(C_{12}H_5)\urcorner C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right.$	„ Brombenzoyl
Benzoyl-Bioxy-Jodid	$(C_{12}H_5)\urcorner C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\I\end{matrix}\right.$	„ Jodbenzoyl
Benzoyl-Bioxy-Cyanid	$(C_{12}H_5)\urcorner C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\Cy\end{matrix}\right.$	„ Cyanbenzoyl
Benzoyl-Bioxy-Sulfid	$(C_{12}H_5)\urcorner C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right.$	„ Schwefelbenzoyl
Benzoyl-Bioxyd-Amid	$(C_{12}H_5)\urcorner C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$	„ Benzamid

*) Diese Annalen Bd. LXX, S. 41.

**) Ebendaselbst Bd. LXX, S. 40.

***) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., Bd. IV, S. 332.

Substitutionsproducte der Benzoylverbindungen.

Chlorobenzoylsäure . .	$HO.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_2$	
Bichlorobenzoylsäure . .	$HO.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_2$	
Trichlorobenzoylsäure . .	$HO.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_2$	
Brombenzoylsäure . . .	$HO.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_2$	
Nitrobenzoylsäure . . .	$HO.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_2$	Benzoësalpetersäure
Nitrobenzoyl-Bioxyd-Amid	$(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$	
Binitrobenzoylsäure . .	$HO.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2NO_4\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_2$	
Amidobenzoylsäure . .	$HO.(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_2$	Benziminsäure, Benzamidsäure.

Wie man auch das Bittermandelöl betrachten mag, als die Wasserstoffverbindung der Gruppe: $C_{12} H_5 O_2$, als die zweite Oxydationsstufe des Radicals: $C_{14} H_6$, oder als das Aldehyd der Benzoësäure, einer jeden Betrachtungsweise erwachsen aus den sehr mannigfachen und complicirten Zersetzungserscheinungen desselben, namentlich aus den Metamorphosen, welche es durch Ammoniak erleidet, Schwierigkeiten, deren Hebung im jetzigen Augenblicke noch nicht möglich ist, wahrscheinlich aber nach Wiederholung der früheren Untersuchungen und sorgfältiger Sichtung der verschiedenen Angaben von selbst erfolgt. Gegenwärtig scheint mir die der Formel: $HO.(C_{12} H_5)\ddot{C}_2, O$ zu Grunde liegende Ansicht, dafs das Bittermandelöl, analog dem Aldehyd der Essigsäure, das Hydrat der niedrigsten Oxydationsstufe des Benzoyls sey, seine vielseitigen Beziehungen, namentlich zu den übrigen Benzoylverbindungen, am besten zu erklären. Allerdings weicht sein Verhalten gegen Chlor, wenn es dadurch in Salzsäure und Benzoyl-Bioxy-Chlorid verwandelt wird:

$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)\urcorner C_2, O}_{\text{Benzoyloxydhydrat}} + 2\,Cl = \underbrace{(C_{12}H_5)\urcorner C_2, \left|\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.}_{\text{Benzoyl-Bioxy-Chlorid}} + H\,Cl$$

von dem des Aldehyds insoweit ab, als letzteres, wie es scheint, mit Chlor kein Acetyl-Bioxy-Chlorid giebt, sondern sein basisches Wasseratom unverändert behält und zuletzt in Chloral übergeht; indessen dürfte der Grund dieser gröfseren Beständigkeit des Wasseratoms im Aldehyd wohl in den stärkeren sauren Eigenschaften desselben und in der daraus folgenden gröfseren Verwandtschaft zum basischen Wasseratom zu suchen seyn.

Es mufs dahin gestellt bleiben, ob die von Cahours beschriebenen Verbindungen, das Benzoylsulfhydrat und das Benzoylchlorür-Chlorwasserstoff die den vorhin verzeichneten Formeln entsprechende rationelle Zusammensetzung besitzen; ihre Eigenschaften sind noch zu wenig gekannt, um denselben Gründe für die eine oder andere Ansicht zu entlehnen. Jedenfalls gewährt die obige Betrachtungsweise den genetischen Beziehungen der beiden genannten Verbindungen zum Benzoyloxydhydrat eine durchaus befriedigende Interpretation:

$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)\urcorner C_2, O}_{\text{Benzoyloxydhydrat}} + PCl_5 = \underbrace{HCl.(C_{12}H_5)\urcorner C_2, Cl}_{\text{Benzoylchlorür-Chlorwasserstoff}} + P\left|\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right.$$

$$\underbrace{HCl.(C_{12}H_5)\urcorner C_2, Cl}_{\text{Benzoylchlorür-Chlorwasserstoff}} + 2(KS.HS) = \underbrace{HS.(C_{12}H_5)\urcorner C_2, S}_{\text{Benzoylsulfhydrat}} + 2KCl + 2HS$$

Das durch directe Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bittermandelöl entstehende Sulfobenzoylwasserstoff scheint mit jenem Benzoylsulfhydrat identisch zu seyn.

Der vorhin unter den Substitutionsproducten der Benzoylsäure aufgeführten Nitrobenzoylsäure, welche als Sauerstoffverbindung des secundären Radicals: $(C_{12}\left|\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.)\urcorner C_2$ betrachtet

werden mufs, wird gewöhnlich die sich unter ähnlichen Verhältnissen bildende, von Mitscherlich entdeckte, Bezoëschwefelsäure angereiht. Die Analogie der Bildungsweise und der rationellen Zusammensetzung dieser beiden Säuren würde vollständig seyn, wenn die Zusammensetzung der letzteren der Formel: $HO.(C_{12}\left|\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_3$ entspräche und 1 At. Basis sättigte. Die Benzoëschwefelsäure ist jedoch zweibasisch und enthält noch 1 Aeq. Schwefelsäure mehr. Ich zweifle indessen nicht, dafs die Schwefelsäure eine ganz ähnliche Metamorphose der Benzoylsäure bewirkt, als die Salpetersäure, nur mit dem Unterschiede, dafs das der Nitrobenzoylsäure correspondirende Substitutionsproduct: $HO.(C_{12}\left|\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_3$ sich noch mit 1 Aeq. Schwefelsäure zu einer Doppelsäure verbindet, worin den beiden Bestandtheilen: $(C_{12}\left|\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_3$ und SO_3 ihre Sättigungscapacität unverändert erhalten ist. Die Zusammensetzung der Benzoëschwefelsäure liefse sich daher durch die rationelle Formel: $2\,HO.\left\{\begin{matrix}(C_{12}\left|\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_3\\SO_3\end{matrix}\right.$ und ihre Bildungsweise ungezwungen durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)\ddot{C}_2, O_3}_{\text{Benzoylsäure}} + 2SO_3 = \underbrace{2HO.\left\{\begin{matrix}(C_{12}\left|\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right.)\ddot{C}_2, O_3\\SO_3\end{matrix}\right.}_{\text{Benzoëschwefelsäure.}}$$

Ob die schweflige Säure, wie in jener Formel angenommen ist, fähig sey, 1 Aeq. Wasserstoff zu substituiren, läfst sich nicht a priori, sondern lediglich nur durch Thatsachen entscheiden. Jedenfalls scheint mir diese Annahme nicht gewagter zu seyn, als die, dafs Untersalpetersäure den Wasserstoff vertritt. Warum sollte SO_2 nicht eine ähnliche Rolle, als NO_4 spielen können?

Wir begegnen in der Bildung der sog. Essigschwefelsäure einem durchaus ähnlichen Zersetzungsprocesse. Die ihr zukommende rationelle Formel : $2\,HO\,.\,\left\{\begin{matrix}(C_2 \\ SO_3\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}H_2 \\ SO_2\end{matrix}\right)\urcorner C_2\,,\,O_2$ erklärt ihre zweibasischen Eigenschaften und ihre Beziehungen zur Essigsäure auf nicht minder befriedigende Weise :

$$\underbrace{HO\,.\,(C_2\,H_3)\urcorner C_2,\,O_2}_{\text{Essigsäure.}} + 2\,SO_3 = \underbrace{2\,HO\,.\,\left\{\begin{matrix}(C_2 \\ SO_3\end{matrix}\right.\left.\begin{matrix}H_2 \\ SO_2\end{matrix}\right)\urcorner C_2,O_2}_{\text{Essigschwefelsäure.}}$$

Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dafs viele der organischen Säuren von noch unbekannter chemischer Constitution, wie die Aepfelsäure, Weinsäure etc. bei genauerer Prüfung sich ebenfalls als Doppelsäuren erweisen werden, wie Dumas und Piria*) es schon vor längerer Zeit ausgesprochen haben, und diesem Umstande ihre Polybasicität verdanken.

Obige Betrachtungen führen zu der Frage, ob die Aetherradicale, gleichwie sie als Paarlinge von C_2 auftreten, nicht auch fähig sind, sich mit andern Elementen zu ähnlichen gepaarten Radicalen zu vereinigen. Ich trage kein Bedenken, diese Frage bejahend zu beantworten, und glaube vor Allem das Kakodyl als ein solches gepaartes Radical ansprechen zu müssen, worin 2 Aeq. Methyl den Paarling von 1 Aeq. Arsenik ausmachen : Kakodyl $= (C_2\,H_3)_2\urcorner As$. Es ist bereits Bd. LXXV, S. 218 gezeigt, wie leicht und ungezwungen die Entstehungsweise des Kakodyloxyds durch diese Hypothese erklärt wird. Dieselbe läfst sich ohne Schwierigkeit auf sämmtliche Kakodylverbindungen ausdehnen, welche sich von diesem Gesichtspunkte aus bereits im Handwörterbuch der Chemie Bd. IV, S. 218 ff. abgehandelt finden. Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dafs die höchst interessante Bildungsweise des Chlormethyls durch Erhitzen des kako-

*) Diese Annalen Bd. XLIV, S. 70.

dylsauren Kakodylsuperchlorids mit keiner der bisherigen Betrachtungsweisen über die Constitution der Kakodylverbindungen besser im Einklange steht, als mit der obigen Vorstellung, dafs das Methyl bereits im Radicale präexistire.

Eine dem Kakodyl nahe stehende Gruppe gepaarter Radicale ist die von Frankland entdeckte, in welcher Methyl, Aethyl etc. als Paarlinge von Metallen, Zinn, Zink etc. auftreten. Gleich wie im Acetyl und Kakodyl sind auch im Methylzink, Methylzinn, Aethylzink die Verwandtschaftskräfte der gepaarten Glieder: C_2, As, Zn, Sn durch Aufnahme des Paarlings nicht allein bedeutend erhöht, dieselben haben dadurch zugleich auch eine viel niedere Siedetemperatur erhalten, Erscheinungen, die unter sich wahrscheinlich im genauesten Zusammenhange stehen, möglicher Weise in der Aufnahme einer durch den Paarling zugeführten grofsen (latenten) Wärmemenge ihren Grund haben. Aus einer einfachen Vergleichung der Siedetemperaturen der beiden correspondirenden Säuren, der Oxalsäure und Acetylsäure $HO . (C_2 H_3)^{\frown} C_2, O_3$ geht hervor, dafs das Radical C_2 durch Paarung mit 1 Aeq. Methyl einen um circa 130° niederen Kochpunkt erhalten hat, wenn man von der Siedetemperatur der Verbindungen auf die der correspondirenden Radicale C_2 und $(C_2 H_3)^{\frown} C_2$ schliefsen darf. In gleicher Weise sehen wir das mit 2 Aeq. Methyl gepaarte Arsenik (im Kakodyl) schon bei 170° sieden und das Methylzink eine sehr flüchtige, an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit bilden. — Dafs das Methylzink und Aethylzink, wovon Verbindungen darzustellen bis jetzt nicht gelungen ist, dennoch als Radicale zu betrachten sind, läfst sich mit grofser Wahrscheinlichkeit theils aus ihrem Verhalten, theils aus den von Frankland *) gemachten Beobachtungen über die Eigenschaften der Verbindungen des Aethylzinns (Aethostannyl) schliefsen, welche denen des Zinns im hohen Grade ähnlich seyn sollen.

*) Nach einer Privatmittheilung.

Den letzterwähnten ähnliche gepaarte Radicale, worin Phenyl als Paarling von Metallen auftritt, sind noch nicht dargestellt, dagegen scheint es nebst den anderen Aetherradicalen in gepaarter Verbindung mit Schwefel vorzukommen, und damit ein dem Benzoyl correspondirendes Radical zu bilden $(C_{12}H_5)^{\frown}S_2$, welches in der Benzidunterschwefelsäure präexistirend angenommen werden kann. Ich habe vor mehreren Jahren in diesen Annalen Bd. LIV, S. 145 unter den Namen: Chlorkohlenunterschwefelsäure, Chlorformylunterschwefelsäure, Chloracetylunterschwefelsäure und Methylunterschwefelsäure vier unter einander in nächster Beziehung stehende Säuren beschrieben, von denen die drei letzten sich direct aus der Chlorkohlenunterschwefelsäure auf ähnliche Weise hervorbringen lassen, wie wir die Chloressigsäure in Essigsäure zurückführen. In derselben Abhandlung habe ich bereits die interessanten Beziehungen hervorgehoben, welche zwischen der Chlorkohlenunterschwefelsäure und Chloressigsäure einerseits, der Methyloxalsäure und Essigsäure anderseits obwalten, und die Vermuthung ausgesprochen, dafs sie eine analoge chemische Constitution besitzen möchten. Je weniger es mir zweifelhaft schien, dafs die Chlorkohlenunterschwefelsäure und Methylunterschwefelsäure (nebst den beiden intermediären Gliedern) Unterschwefelsäure in gepaarter Verbindung mit verschiedenen Paarlingen enthalten, eine desto sicherere Stütze glaubte ich daher hierin für die Ansicht gewonnen zu haben, dafs in der Chloressigsäure und Essigsäure beziehungsweise die nämlichen Paarlinge enthalten seyen, nur mit Oxalsäure an Stelle der Unterschwefelsäure verbunden. Da inzwischen diese Vorstellungen eine Modification erlitten haben, insofern wir die Essigsäure nicht mehr als gepaarte Oxalsäure, sondern als die Sauerstoffverbindung des gepaarten Radicals $(C_2H_3)^{\frown}C_2$ betrachten, so liegt es nahe zu vermuthen, dafs auch jene bis jetzt für gepaarte Unterschwefelsäuren gehaltenen Säuren eine entsprechende rationelle Zusammensetzung besitzen

möchten. Nichts hindert in der That, in der Methylunterschwefelsäure das gepaarte Radical $(C_2 H_3)^{\frown}S_2$ anzunehmen und dem Paarlinge, gleich dem im Acetyl, die Fähigkeit zuzuerkennen, den Wasserstoff mit einer äquivalenten Menge von Chlor zu vertauschen, wodurch alsdann die secundären Radicale $(C_2 \left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.)^{\frown}S_2$, $(C_2 \left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.)^{\frown}S_2$ und $(C_2 Cl_3)^{\frown}S_2$ entstehen, als deren Sauerstoffverbindungen wir die Chlorelayl-, Chlorformyl- und Chlorkohlen-Unterschwefelsäure anzusehen haben. Da nach Muspratt's Versuchen die durch Oxydation des Schwefelcyanmethyls vermittelst Salpetersäure erhaltene Methylunterschwefelsäure mit der aus der Chlorkohlenunterschwefelsäure abgeleiteten identisch ist, so darf die nämliche Betrachtungsweise auch auf die, durch Oxydation des Schwefelcyanäthyls und Schwefelcyanamyls gebildeten, homologen Verbindungen, die Aethylunterschwefelsäure und Amylunterschwefelsäure ausgedehnt werden. Der vorhin ausgesprochenen Vermuthung, dafs auch die Benzidunterschwefelsäure eine ähnliche Constitution besitze, welcher sich noch die Toluidunterschwefelsäure und Naphtalinunterschwefelsäure anreihen lassen, scheinen mir von keiner Seite Schwierigkeiten entgegenzustehen. Nur ihre Bildungsweise weicht von der der Methyl-, Aethyl- und Amyl-Unterschwefelsäure ab, da bekanntlich die dem Benzol, Toluol und Naphtalin entsprechenden Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{(n+2)}$, nämlich Methylwasserstoff (Methylol, Grubengas), Aethylwasserstoff (Aethylol) und Amylwasserstoff (Amylol) mit rauchender Schwefelsäure keine Verbindungen eingehen. Ueberhaupt scheinen letztere vor jenen eine viel gröfsere Beständigkeit zu besitzen, wie namentlich auch aus dem abweichenden Verhalten gegen rauchende Salpetersäure hervorgeht; wenigstens läfst dieselbe Grubengas, durch Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Natron mit Kalkhydrat entwickelt, völlig unverändert, selbst wenn das Gas durch eine

heifse Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure streicht.

Zur weiteren Erläuterung des Vorstehenden möge folgende Zusammenstellung der correspondirenden Säuren dienen, deren Radicale einerseits aus C_2, anderseits aus S_2, beide mit den nämlichen Paarlingen verbunden, bestehen.

Formylsäure	Unbekannt
$HO . H\hat{}C_2, O_3$	$HO . H\hat{}S_2, O_5$
Acetylsäure	Methyldithionsäure
$HO . (C_2 H_3)\hat{}C_2, O_3$	$HO . (C_2 H_3)\hat{}S_2, O_5$
Chloracetylsäure	Chlormethyldithionsäure (Chlorelaylunterschwefelsäure)
$HO . (C_2\{^{H_2}_{Cl}\})\hat{}C_2, O_3$	$HO . (C_2\{^{H_2}_{Cl}\})\hat{}S_2, O_5$
Bichloracetylsäure (unbekannt)	Bichlormethyldithionsäure (Chlorformylunterschwefelsäure)
$HO . (C_2\{^{H}_{Cl_2}\})\hat{}C_2, O_3$	$HO . (C_2\{^{H}_{Cl_2}\})\hat{}S_2, O_5$
Trichloracetylsäure (Chloressigsäure)	Trichlormethyldithionsäure (Chlorkohlenunterschwefelsäure)
$HO . (C_2 Cl_3)\hat{}C_2, O_3$	$HO . (C_2 Cl_3)\hat{}S_2, O_5$
Propionsäure	Aethyldithionsäure
$HO . (C_4 H_5)\hat{}C_2, O_3$	$HO . (C_4 H_5)\hat{}S_2, O_5$
Capronsäure	Amyldithionsäure
$HO . (C_{10}H_{11})\hat{}C_2, O_3$	$HO . (C_{10}H_{11})\hat{}S_2, O_5$
Benzoësäure	Phenyldithionsäure (Benziduntersch wefelsäure)
$HO . (C_{12}H_5)\hat{}C_2, O_3$	$HO . (C_{12}H_5)\hat{}S_2, O_5$
Toluylsäure	Kreotyldithionsäure *) (Sulfobenzoësäure)
$HO . (C_{14}H_7)\hat{}C_2, O_3$	$HO . (C_{14}H_7)\hat{}S_2, O_5$
unbekannt	Naphtyldithionsäure (Naphtalinunterschwefelsäure)
$HO . (C_{20}H_7)\hat{}C_2, O_3$	$HO . (C_{20}H_7)\hat{}S_2, O_5$.

*) Die gepaarten Radicale dieser zweiten Reihe Säuren verdienten eben so wohl wie die der ersteren besondere Namen zu besitzen. In

Die Thatsache, dafs das Acetyl und Benzoyl sich in mehreren Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden, berechtigt zu der Vermuthung, dafs auch die Radicale der Methyldithionsäure : $(C_2 H_3)^{\frown}S_2$, der Aethyldithionsäure : $(C_4 H_5)^{\frown}S_2$ etc. vielleicht noch niedrigere Oxydationsstufen haben. Als solche könnten die Sulfmethylschwefelsäure (Muspratt, Annalen der Chemie Bd. 65, S. 261), die Sulfäthylschwefelsäure von Löwig und Weidmann und die Sulfamylschwefelsäure von Gerathewohl angesehen werden, welche auf 1 Aeq. jenes Radicals nur 4 Aeq. Sauerstoff enthalten sollen. Die Bildungsweise dieser Säuren, welche bekanntlich durch Oxydation von zweifach Schwefelmethyl, Aethylsulfhydrat und Amylsulfhydrat vermittelst Salpetersäure erhalten sind, ist von der jener Dithionsäuren mit 5 Aeq. Sauerstoff (aus den entsprechenden Schwefelcyanverbindungen) so wenig verschieden, dafs man in der That nicht begreift, wie unter so gleichen Verhältnissen verschiedene Producte entstehen können. Dazu kommt, dafs ihre Eigenschaften, wie die ihrer Salze, den vorhandenen Angaben nach, wenig oder fast gar nicht von denen der Dithionsäuren abweichen; endlich stimmen auch fast sämmtliche analytischen Resultate der angeblichen sulfmethyl-, sulfäthyl- und sulfamylschwefelsauren Salze viel besser mit der Zusammensetzung der methyl- etc. dithionsauren Salze überein. Aus obigen Gründen glaube ich die zuerst von Gerhardt über Löwig's Sulfäthylschwefelsäure ausgesprochene Vermuthung, dafs sie 5 Aeq. Sauerstoff (im wasserfreien Zustande) enthalte,

---

Ermangelung derselben habe ich diese Säuren als Dithionsäuren aufgeführt und blofs durch Voransetzung des Namens ihrer Paarlinge unterschieden. Das dem Phenyl homologe Radical: $C_{14} H_7$, welches den Paarling der Toluylsäure bildet, habe ich mit dem Namen *Kreotyl* (von Kreosot entlehnt) belegt, und bin dabei von der Ansicht ausgegangen, dafs das Kreosot der dem Phenyloxydhydrat entsprechende homologe Alkohol : Kreotyloxydhydrat sey, der rationellen Formel : $(C_{14} H_7) O . HO$ entsprechend.

auch auf die correspondirende Methyl- und Amylverbindung ausdehnen zu dürfen, obschon Muspratt (l. c.) aus seiner vergleichenden Untersuchung der Sulfäthylschwefelsäure und Aethyldithionsäure, so wie der entsprechenden Methylverbindungen gefolgert hat, dafs sie verschiedene Säuren seyen (vergl. Handwörterbuch der Chemie, Supplement, S. 73 ff. u. 169 ff.) — Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dafs die von Löwig und Weidmann entdeckte schwere ölartige Verbindung, die schwefeläthyl-schweflige Säure, in welche sich Aethylsulfhydrat durch Einwirkung von Salpetersäure zunächst verwandelt und welche durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure in Aethyldithionsäure übergeht, sich ihrer Zusammensetzung nach als eine niedere Oxydationsstufe des Radicals : $(C_4 H_5)^{\frown}S_2$, nämlich nach der Formel : $(C_4 H_5)^{\frown}S_2$, O_2 zusammengesetzt betrachten läfst.

Obschon das Methyl, Aethyl, Amyl, Phenyl etc. selbst nur Wiederholungen des Wasserstoffs sind (durch Verschmelzung der additionellen Kohlenwasserstoffe *) $C_2 H_2$, $C_4 H_4$, $C_{10} H_{10}$ und $C_{12} H_4$ mit H entstanden), so scheinen sie merkwürdiger Weise dennoch die Fähigkeit zu besitzen, sich mit noch einem

---

*) Es wäre wünschenswerth, dafs man bei der Benennung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe, besonders der häufig neben einander vorkommenden, wie z. B. $C_4 H_4$, $C_4 H_5$ u. $C_4 H_6$, eine gröfsere Consequenz und ein bestimmtes Nomenklaturprincip befolgte. Diefs würde leicht zu erreichen seyn, wenn man für die durch Verschmelzung eines homologisirenden Kohlenwasserstoffs mit H gebildeten Radicale die Endung *yl* beibehielte, durch Anhängung der Endung *en* an den Namen des Radicals die homologisirenden Kohlenwasserstoffe und die Analoge von $C_2 H_2$, $C_4 H_4$ etc., und durch die Endung *ol* die Hydrüre der Radicale bezeichnete, in folgender Weise :

$C_4 H_4$ Aethylen	$C_{12} H_4$ Phenylen	$C_{20} H_6$ Naphtylen
$C_4 H_5$ Aethyl	$C_{12} H_5$ Phenyl	$C_{20} H_7$ Naphtyl
$C_4 H_6$ Aethylol	$C_{12} H_6$ Phenylol (Benzol)	$C_{20} H_8$ Naphtylol (Naphtalin)

Wasserstoffäquivalent zu binären Verbindungen, Hydrüren, zu vereinigen, von welchen sie auf andere Stoffe, Chlor, Untersalpetersäure, Amid etc. übertragen werden können. Schon früher habe ich die Vermuthung ausgesprochen *), dafs das Grubengas nicht die ihm von Berzelius zuerkannte einfache Zusammensetzung besitze, sondern Methylwasserstoff: $(C_2H_3)H$ seyn möchte, eine Ansicht, welche seine Bildungsweise aus den essigsauren Salzen, wie mir scheint, am besten interpretirt:

$$\underbrace{CaO \cdot (C_2H_3)C_2O_3}_{\text{essigsaurer Kalk}} + CaO \cdot HO = \underbrace{(C_2H_3)H}_{\text{Methylwasserstoff.}} + 2(CaO \cdot CO_2)$$

Diese Betrachtungsweise hat eine neue Stütze durch die kürzlich von Frankland gemachte Beobachtung erhalten, dafs sich Methyljodür und Zink bei Gegenwart von Wasser, oder Methylzink und Wasser, in Zinkoxyd und Methylwasserstoff zerlegen. Leider ist das chemische Verhalten dieses Methylwasserstoffs, so wie des von Frankland entdeckten Aethyl- und Amyl-Wasserstoffs **) noch so wenig studirt, dafs demselben weitere Argumente für oder gegen jene Vorstellung nicht zu entlehnen sind, wenn nicht vielleicht eine von Varrentrapp und mir gemachte Beobachtung hier genannt werden darf, dafs nämlich gleiche Volumina trocknes Grubengas und Chlorgas sich im zerstreuten Lichte in gleiche Volumina Chlorwasserstoffgas und ein chlorhaltiges, brennbares Gas zersetzen, von dem wir es jedoch noch dahin gestellt seyn lassen, ob dasselbe wirklich Methylchlorür oder eine isomere Verbindung ist.

Einen viel geeigneteren Anhaltspunct zur Prüfung jener Frage bieten die interessanten Metamorphosen des Benzols, welches zu der Benzoësäure und dem Phenyl in der nämlichen Beziehung steht, wie das Methylwasserstoff zur Essigsäure und

*) Handwörterbuch der Chemie Bd. III, S. 700.

**) Diese Annalen Bd. LXXI, S. 171 und Bd. LXXIV, S. 41.

zum Methyl. Aus seinem Verhalten gegen Salpetersäure und Schwefelsäure geht deutlich hervor, dafs das eine Wasserstoffäquivalent in einer anderen Form, als die übrigen fünf, darin enthalten sind. Die Frage, wie es komme, dafs das Benzol, wenn es dies eine Wasserstoffäquivalent gegen NO_4 vertauscht, und in Nitrobenzol übergeht, seinen chemischen Charakter vollständig ändert, während durch Substitution eines zweiten Wasserstoffäquivalents ein Körper (Binitrobenzol) entsteht, welcher mit dem Nitrobenzol die gröfste Aehnlichkeit besitzt, ist leicht zu beantworten, wenn wir eben das Benzol als die Wasserstoffverbindung des Phenylradicals, als Phenylhydrür $= (C_{12}H_5)H$ betrachten, wohingegen die in der bisherigen Formel: $C_{12}H_6$ sich aussprechende Vorstellung, dafs alle sechs Wasserstoffäquivalente gleichen Werth besitzen, darüber keine Rechenschaft zu geben vermag. Offenbar entsteht durch den Eintritt des ersten Aequivalents Untersalpetersäure an die Stelle des mit dem Phenyl verbundenen Wasserstoffs Phenylnitrür $= (C_{12}H_5).NO_4$, wobei das Phenyl selbst unverändert bleibt. Erst mit der Einwirkung einer heifsen Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure erstreckt sich die Substitution des Wasserstoffs durch NO_4 auch auf das Radical, und es entsteht die Nitroverbindung des secundären Radicals: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}$, nämlich Nitrophenylnitrür: $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}).NO_4$ (Binitrobenzol), welche augenscheinlich vom Phenylnitrür nicht mehr verschieden ist, als das Nitranilin vom Anilin, die Methyldithionsäure von den Chlormethyldithionsäuren, oder die Nitrobenzoësäure von der Benzoësäure. Von allen Reactionen des Binitrobenzols zeigt sein Verhalten gegen Schwefelammonium es am deutlichsten, dafs die beiden Aequivalente NO_4 darin eine ganz verschiedene Rolle spielen; denn bei dem Uebergange des Binitrobenzols in Nitranilin bleibt das eine, im Radical die Stelle des Wasserstoffs vertretende Aequivalent Untersalpetersäure unberührt, die Umwandlung von NO_4

in Amid erstreckt sich allein auf die aufserhalb des Radicals stehende Untersalpetersäure:

$$\underbrace{(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.) . NO_4}_{\text{Binitrobenzol}} + 6\,HS = \underbrace{(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\NO_4\end{matrix}\right.) . NH_2}_{\text{Nitranilin.}} + 4HO + 6S$$

Die Metamorphose, welche das Benzol durch Schwefelsäure erleidet, nämlich die Bildung von Sulfobenzid und Sulfobenzidschwefelsäure steht mit jener Betrachtungsweise gleichfalls in schönster Uebereinstimmung, wenn wir das Sulfobenzid als Phenyldithionoxyd: $(C_{12}H_5) . S_2, O_2$, die Sulfobenzidschwefelsäure als Phenyldithionsäure: $HO . (C_{12}H_5)\widehat{\ }S_2, O_5$ (s. S. 34) (der Methyldithionsäure etc. entsprechend) ansehen.

Es ist bis jetzt nicht geglückt, durch geeignete Behandlung mit Chlor aus dem Phenylhydrür das Chlorür des Phenylradicals darzustellen. An dem Gelingen derartiger Versuche dürfte aber um so weniger zu zweifeln seyn, als das Phenylchlorür bereits auf einem andern Wege, durch Einwirkung von Phosphorperchlorid auf Phenyloxydhydrat von Gerhardt und Laurent, erhalten ist. Mitscherlich's Chlorbenzid ist vielleicht ein Substitutionsproduct desselben, Bichlorphenylchlorür: $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.) Cl$, das Chlorbenzin möglicher Weise die Verbindung des letzteren mit 3 Aeq. Chlorwasserstoff: $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.) Cl . 3\,H\,Cl$.

Dem Benzol schliefsen sich seine Homologe, das Toluol, Cumol und Cymol, wie auch das Naphtalin so eng an, dafs ich kein Bedenken trage, ihnen eine ähnliche Constitution zuzuschreiben und sie nach folgenden rationellen Formeln zusammengesetzt zu betrachten: Toluol $= (C_{14}H_7)H$; Cumol $= (C_{18}H_{11})H$; Cymol $= (C_{20}H_{13})H$; Naphtalin $= (C_{20}H_7)H$. Das Radical $C_{20}H_7$ des Naphtalins ist das einzige, welches wir bis jetzt noch nicht als Paarling von C_2 in einer der Essigsäure und Benzoësäure correspondirenden Verbindung kennen, dagegen reiht sich die Naphtyldithionsäure (Naphtalinunterschwefelsäure):

$HO.(C_{20}H_7)\hat{}S_2, O_5$, worin das Naphtyl den Paarling von S_2 bildet, der Methyldithionsäure und Phenyldithionsäure (Benzidunterschwefelsäure) an.

Die zahlreichen Abkömmlinge des Naphtalins, welche daraus durch Behandlung mit Chlor, Brom, Salpetersäure etc. entstehen, verdienen gewifs im höchsten Grade die Beachtung der Chemiker. Wohl keine Körperklasse ist so geeignet, die Unhaltbarkeit der Annahme von der Unveränderlichkeit der organischen Radicale auf eine überzeugendere Weise darzuthun, als diese. Alle Versuche, die Bildungsweise dieser Abkömmlinge des Naphtalins, ihre weiteren Metamorphosen und gegenseitigen Beziehungen von jenem Standpunkte aus zu interpretiren, dürften als völlig gescheitert zu betrachten seyn. Ich beschränke mich darauf, hier diejenigen Formeln zusammenzustellen, welche ich als den wahrscheinlichsten Ausdruck ihrer rationellen Zusammensetzung betrachte; denselben liegt die Hypothese zum Grunde, dafs im Naphtalin das Radical $C_{20}H_7$ (Naphtyl) enthalten ist, und dafs dasselbe gleich dem Phenyl Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor, Untersalpetersäure etc. bis zu einer gewissen Grenze gestattet, ohne eine weitere Aenderung in der molekularen Gruppirung seiner Atome zu erleiden.

Naphtyl $= C_{20}H_7$.

Naphtylwasserstoff	$(C_{20}H_7)H$	Naphtalin
Naphtylchlorür	$(C_{20}H_7)Cl$	Chlonaphtase
Naphtylchlorür-Chlorwasserstoff	$(C_{20}H_7)Cl.HCl$	Souschlorure de Naphtaline, Naphtalinchlorür (Berzelius)
Naphtylbromür	$(C_{20}H_7)Br$	Bronaphtase
Naphtylbromür-Bromwasserstoff	$(C_{20}H_7)Br.HBr$	Unbekannt
Naphtylnitrür	$(C_{20}H_7).NO_4$	Nitronaphtalase
Naphtylamin	$(C_{20}H_7).NH_2$	Naphtalidin
Naphtyldithionoxyd	$(C_{20}H_7).SO_2$	Sulfonaphtalin (Berz.)
Naphtyl-dithionsäure	$HO.(C_{20}H_7)\hat{}S_2, O_5$	Naphtalinunterschwefelsäure (Berz.)

Substitutionsproducte :

Chlornaphtylchlorür	$(C_{20}\{^{H_6}_{Cl}) Cl$	Chlonaphtese
Chlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff	$(C_{20}\{^{H_6}_{Cl}) Cl . 2 H Cl$	Chlorure de Naphtaline, Naphtalinchlorid (Berz.)
Bichlornaphtylchlorür	$(C_{20}\{^{H_5}_{Cl_2}) Cl$	Chlonaphtise
Bichlornaphtylchlorür-Bichlorwasserstoff	$(C_{20}\{^{H_5}_{Cl_2}) Cl . 2 H Cl$	Chlorure de Chlonaphtase
Trichlornaphtylchlorür	$(C_{20}\{^{H_4}_{Cl_3}) Cl$	Chlonaphtose
Trichlornaphtylchlor.-Bichlorwasserstoff	$(C_{20}\{^{H_4}_{Cl_3}) Cl . 2 H Cl$	Chlorure de Chlonaphtese
Quintichlornaphtylchlorür	$(C_{20}\{^{H_2}_{Cl_5}) Cl$	Chlonaphtalase
Perchlornaphtylchlorür	$(C_{20} Cl_7) Cl$	Chlonaphtalise.

Bromnaphtylbromür	$(C_{20}\{^{H_6}_{Br}) Br$	Bronaphtese
Bibromnaphtylbromür	$(C_{20}\{^{H_5}_{Br_2}) Br$	Bronaphtise
Tribromnaphtylbromür	$(C_{20}\{^{H_4}_{Br_3}) Br$	Bronaphtose
Tribromnaphtylbromür-Bromwasserstoff	$(C_{20}\{^{H_4}_{Br_3}) Br . H Br$	Sousbromure de Bronaphtise
Tribromnaphthylbrom.-Bibromwasserstoff	$(C_{20}\{^{H_4}_{Br_3}) Br . 2 H Br$	Bromure de Bronaphtese
Quadribromnaphtylbr.-Bibromwasserstoff	$(C_{20}\{^{H_2}_{Br_4}) Br . 2 H Br$	Bromure de Bronaphtise.

Chlornaphtylbromür-Chlorwasserstoff . .	$(C_{20}\begin{cases}H_6\\Cl\end{cases})Br.H\,Cl$	Souschlorure de Bronaphtase
Chlorbromnaphtylchlorür .	$(C_{20}\begin{cases}H_5\\Cl\\Br\end{cases})Cl$	Chlorebronaphtise
Chlorobibromnaphtylchlorür	$(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl\\Br_2\end{cases})Cl$	Chlorebronaphtose
Chlorbibromnaphtylchlorür-Bibromwasserstoff	$(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl\\Br_2\end{cases})Cl.2H\,Br$	Bromure de Chlonaphtese
Bichlorobromnaphtylchlorür .	$(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl_2\\Br\end{cases})Cl$	Chloribronaphtose
Tribromnaphtylchlorür-Bibromwasserstoff . .	$(C_{20}\begin{cases}H_4\\Br_3\end{cases})Cl.2H\,Br$	Bromure de chlorobronaphtese
Bichlorobromnaphtylbromür-Bichlorwasserstoff	$(C_{20}\begin{cases}H_4\\Cl_2\\Br\end{cases})Br.2H\,Cl$	Chlorure de Bronaphtese
Trichlorobromnaphtylbromür	$(C_{20}\begin{cases}H_3\\Cl_3\\Br\end{cases})Br$	Bromechlonaphtuse
Trichlorobromnaphthylbromür-Bichlorwasserstoff	$(C_{20}\begin{cases}H_3\\Cl_3\\Br\end{cases})Br.2H\,Cl$	Chlorure de Bromechlonaphtise

---

Nitronaphtylnitrür . . .	$(C_{20}\begin{cases}H_6\\NO_4\end{cases}).NO_4$	Nitronaphtalese
Binitronaphtylnitrür . . .	$(C_{20}\begin{cases}H_5\\2\,NO_4\end{cases}).NO_4$	Nitronaphtalise
Bichlorbinitronaphtylchlorür	$(C_{20}\begin{cases}H_3\\Cl_2\\2\,NO_4\end{cases})Cl$	Binitronaphtaline bichloruré

Chlornaphtyldithionsäure . $HO . (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Cl\end{matrix}\right.)\widehat{}S_2, O_5$ Acide sulfonaphtalique chloré

Bichlornaphtyldithionsäure . $HO . (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.)\widehat{}S_2, O_5$ Acide sulfonaphtalique bichloré

Trichlornaphtyldithionsäure . $HO . (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_3\end{matrix}\right.)\widehat{}S_2, O_5$ Acide sulfonaphtalique trichloré

Quadrichlornaphtyldithionsäure $HO . (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_4\end{matrix}\right.)\widehat{}S_2, O_5$ Acide sulfonaphtalique quadrichloré

Bromnaphtyldithionsäure . . $HO . (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\Br\end{matrix}\right.)\widehat{}S_2, O_5$ Acide sulfonaphtalique bromé

Bibromnaphtyldithionsäure . $HO . (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Br_2\end{matrix}\right.)\widehat{}S_2, O_5$ Acide sulfonaphtalique bibromé

Nitronaphtyldithionsäure . . $HO . (C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right.)\widehat{}S_2, O_5$ Acide sulfonaphtalique nitré

Thionaphtalinsäure *) . $2\,HO . \left\{\begin{matrix}(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_6\\SO_2\end{matrix}\right.)\widehat{}S_2, O_5\\SO_3\end{matrix}\right.$ Acide thionaphtalique (Laurent)

Naphtinunterschwefelsäure (Berzelius)

Die beiden höchst merkwürdigen, chlor- und sauerstoffhaltigen, aber stickstofffreien Verbindungen, welche Laurent durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bichlornaphtylchlortür-

---

*) Doppelsäure von Thionaphtyldithionsäure und Schwefelsäure, vergl. S. 29 u. 30.

Bichlorwasserstoff : $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl_2\end{matrix}\right.)\,Cl\,.\,2\,H\,Cl$ und auf Quintichlor-naphtylchlorür : $(C_{20}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_5\end{matrix}\right.)\,Cl$ erhalten hat, von der empirischen Zusammensetzung : $C_{20}\,H_4\,Cl_2\,O_4$ und $C_{20}\,Cl_6\,O_4$, nebst den aus letzteren durch Behandlung mit Kali erhaltenen Säuren: $HO\,.\,C_{20}\,H_4\,Cl\,O_5$ (Chlornaphtalinsäure) und $HO\,.\,C_{20}\,Cl_5\,O_5$ scheinen eine den Salicyl- und Anisylverbindungen (s. d. weiter unten) entsprechende rationelle Zusammensetzung zu haben und den gepaarten Radicalen : $(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner C_2$ und $(C_{18}\,Cl_5\,O_2)\urcorner C_2$ anzugehören. Seitdem Strecker *) auf die Aehnlichkeit, welche jene Chlornaphtalinsäure mit dem Alizarin sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung (Alizarin $=$ $HO\,.\,C_{20}\,H_5\,O_5$), als auch in ihren Eigenschaften documentirt, aufmerksam gemacht hat, halte ich die Annahme für nicht zu gewagt, dafs das jenem hypothetischen Radical : $(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner C_2$ der Chlornaphtalinsäure zugehörende primäre Radical : $(C_{18}\,H_5\,O_2)\urcorner C_2$ in dem Alizarin existirt. Ich schlage dafür den Namen Alizyl vor. Nachstehende rationelle Formeln scheinen mir die Beziehungen obiger Verbindungen zu einander, wie ihr chemisches Verhalten überhaupt, am besten zu interpretiren.

$$\text{Alizyl} = (C_{18}\,H_5\,O_2)\urcorner C_2$$

Alizyl-Bioxy-Chlorid . . . $(C_{18}\,H_5\,O_2)\urcorner C_2,\ \left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$ unbekannt

Alizylsäure . . . $HO\,.\,(C_{18}\,H_5\,O_2)\urcorner C_2,\ O_3$ Alizarin

Chloralizyl-Bioxy-Chlorid . $(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner C_2,\ \left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$ Oxyde de chloroxénaphtose (Laurent)

Chloralizylsäure . . $HO\,.\,(C_{18}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_2)\urcorner C_2,\ O_3$ Chlornaphtalinsäure

*) Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler Bd. IV, S. 598. Art. Krapp.

Perchloralizyl-Bioxy-Chlorid $(C_{12}\ \dot{C}l_5\ O_2)\ddot{C}_2$, $\left\{\begin{matrix}O_2\\ \dot{C}l\end{matrix}\right.$ Oxyde de chloroxénaphtalise (Laurent)

Perchloralizylsäure . $\dot{H}O\ .\ (C_{12}\ \dot{C}l_5\ O_2)\ddot{C}_2,\ O_3$ Acide chloroxénaphtalésique (Laurent).

Hofmann hat in seiner neuesten ausgezeichneten Untersuchung über die flüchtigen Basen *) bereits die Ansicht ausgesprochen, dafs wahrscheinlich zwei Reihen organischer Basen neben einander bestehen, Amid- und Ammoniakbasen, und dafs die Existenz von Amidbasen, in denen wir mit Liebig Amid in Verbindung mit einem zusammengesetzten Radical annehmen, das Vorhandenseyn von Ammoniakbasen, worin wir uns Ammoniak präexistirend und mit einem zusammengesetzten Körper gepaart denken, nicht nothwendig ausschliefst. Während in die letztere Reihe vielleicht das Thiosinamin, Thialdin, die Harnstoffe und viele der ihrer chemischen Constitution nach noch ganz unbekannten Pflanzenbasen gehören, betrachtet Hofmann gewifs mit Recht die von ihm und Wurtz beschriebenen flüchtigen Basen als die Amidverbindungen zusammengesetzter Radicale, als Analoge von Ammoniak, dessen eines (Radical-)Wasserstoffäquivalent durch ein zusammengesetztes Radical vertreten ist:

Ammoniak	$\dot{H}\ .\ \dot{N}H_2$	
Methylamin	$(C_4\ \dot{H}_5)\ .\ \dot{N}H_2$	
Phenylamin	$(C_{12}\ \dot{H}_5)\ .\ \dot{N}H_2$	(Anilin)
etc.	etc.	

Man könnte den vielen bereits von Hofmann für die Ansicht geltend gemachten Beweisen, dafs das Aethylamin, Anilin etc. wirklich Amidverbindungen der Radicale $C_4\ \dot{H}_5$ und $C_{12}\ \dot{H}_5$ und nicht, nach Berzelius' Betrachtungsweise, für (mit $C_4\ \dot{H}_4$

---

*) Diese Annalen Bd. LXXIV, S. 125.

und $C_{12}H_4$) gepaarte Ammoniake zu halten sind, noch ein anderes Argument hinzufügen. Durch die wichtige Entdeckung, dafs Aethylbromür und Ammoniak sich zu Bromwasserstoffsäure und Aethylamin umsetzen:

$$\underbrace{(C_4\,H_5)\,Br}_{\text{Aethylbromür}} + \underbrace{H\,.\,NH_2}_{\text{Ammoniak}} = \underbrace{(C_4\,H_5)\,.\,NH_2,\,H\,Br}_{\substack{\text{bromwasserstoffsaures}\\ \text{Aethylamin}}}$$

und dafs salpetrige Säure das Aethylamin wieder in eine Sauerstoffverbindung des Aethyls, nämlich in salpetrigsaures Aethyloxyd verwandelt, scheint mir nämlich die Frage nach der chemischen Constitution des Aethylamins in Parallele gestellt zu seyn mit der andern, ob wir das Bromäthyl als das Bromür des Aethylradicals oder als mit C_4H_4 verbundene Bromwasserstoffsäure $= C_4H_4\,.\,H\,Br$ betrachten sollen. Es würde nach obigen Thatsachen im höchsten Grade inconsequent seyn, wollte man das Aethylamin als Ammoniak mit C_4H_4 gepaart ansehen und seine Zusammensetzung durch die rationelle Formel: $(C_4H_4)\,.\,NH_2$ oder (C_4H_4); $(H\,.\,NH_2)$ ausdrücken, im Bromäthyl dagegen das Aethylradical mit Brom verbunden annehmen.

Man hat gegen die Vorstellungsweise, dafs die organischen stickstoffhaltigen Basen Amidverbindungen seyen, vielfach den Einwand erhoben, dafs das Amid kein Basenbilder sey, und sich dabei auf die Eigenschaften des Kaliumamids, des Oxamids, der Oxaminsäure etc. berufen, bei denen es nicht in Zweifel gezogen werden kann, dafs sie wirklich Amid enthalten, deren keins jedoch mit basischen Eigenschaften begabt ist. Dieser Argumentation liefse sich die gewifs nicht minder paradoxe Behauptung an die Seite stellen, dafs die Chlorwasserstoffsäure kein Chlor enthalte, weil das Chlor mit Kalium, Kohlenstoff etc. neutrale oder indifferente Körper bildet. Der Unterschied zwischen Chlorkalium, Chlorbenzoyl: $(C_{12}H_5)^{\frown}C_2$, $\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$ und Chlor-

wasserstoffsäure ist nicht geringer, als der zwischen Kaliumamid, Benzamid : $(C_{12}H_5)\ddot{C}_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ und Ammoniak.

Man kann nicht zweifelhaft seyn, dafs die chemische Natur der Amidverbindungen, grade wie bei den Chlorverbindungen wesentlich bedingt ist sowohl durch die Natur des Körpers, womit das Amid zusammentritt, als auch durch die Rolle, welche es in den Verbindungen zu spielen hat. Während es, im Kaliumamid, wie es scheint, die Rolle eines Basenbilders spielt, sehen wir es im Oxamid : $C_2, \left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$, Benzamid, Acetamid u. a. die Stelle des Sauerstoffs einnehmen. In allen diesen Verbindungen, denen sich noch die Aminsäuren anreihen, läfst es sich mit Leichtigkeit als Ammoniak wieder ausscheiden und gegen Sauerstoff vertauschen. Gleich wie das Chlor in der Chlorbenzoylsäure : $HO\,.\,(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right)\ddot{C}_2, O_2$ scheint das Amid in der Amidobenzoylsäure : $HO\,.\,(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NH_2\end{matrix}\right)\ddot{C}_2, O_2$ (Benziminsäure) auch die Stelle des Wasserstoffs vertreten zu können, und ist in dieser Verbindung eben so wenig, wie das Chlor in der andern, auf dem gewöhnlichen Wege nachweisbar. Durch Kochen mit Kalilauge wird bekanntlich weder Ammoniak bei der einen, noch Chlorkalium bei der andern erzeugt. Darf es nach diesen Erfahrungen befremden, dafs das Amid sich mit Wasserstoff und dessen Analogen, Methyl, Phenyl etc. zu Basen vereinigt, dafs es in den organischen Basen als Basenbilder fungirt? Die Analogie der verschiedenen Funktionen, in denen das Amid und Chlor auftreten, würde vollkommen seyn, wenn sich das Methylchlorür, Aethylchlorür, überhaupt die Chlorverbindungen der Homologe und Analoge des Wasserstoffs in ihren Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure in gleichem Maafse näherten, wie das Methylamin, Aethylamin, Phenylamin etc. dem Ammoniak nahe stehen.

Das Methylamin und Ammoniak, welche nach Wurtz in ihrem chemischen Verhalten und selbst den physikalischen Eigenschaften so nahe übereinstimmen, dafs ihre Verbindungen fast nur durch die chemische Analyse zu unterscheiden sind, können in dieser Beziehung mit der Essigsäure und Ameisensäure verglichen werden, welche die nämlichen Radicale als Paarlinge enthalten und sich ebenfalls in ihren Eigenschaften nicht viel weiter von einander entfernen, als jene beiden Basen :

Ameisensäure	$HO.\ H\urcorner C_2,\ O_3$	$H\ .NH_2$	Ammoniak
Essigsäure	$HO.(C_2H_3)\urcorner C_2,\ O_3$	$(C_2H_3).NH_2$	Methylamin
Propionsäure	$HO.(C_4H_5)\urcorner C_2,\ O_3$	$(C_4H_5).NH_2$	Aethylamin
Capronsäure	$HO.(C_{10}H_{11})\urcorner C_2,\ O_3$	$(C_{10}H_{11}).NH_2$	Amylamin
Benzoësäure	$HO.(C_{12}H_5)\urcorner C_2,\ O_3$	$(C_{12}H_5).NH_2$	Anilin
Toluylsäure	$HO.(C_{14}H_7)\urcorner C_2,\ O_3$	$(C_{14}H_7).NH_2$	Toluidin
	etc.		etc.

Bei genauerer Betrachtung und Vergleichung der obigen Verbindungen zeigt sich, dafs das, was Bd. LXXV, S. 225 u. 233 über den verhältnifsmäfsig untergeordneten Einfluſs der Paarlinge jener Säuren auf den chemischen Charakter der letzteren gesagt ist, fast in gleichem Maafse auch auf die Amine der nämlichen Kohlenwasserstoffe Anwendung findet. Denn mit welchem Kohlenwasserstoff (Radical) auch das Amid verbunden seyn mag, — vorausgesetzt, dafs derselbe ein Analogon des Wasserstoffs ist —, die daraus hervorgehenden Amine besitzen den eigenthümlichen chemischen Charakter ihres Prototyps, des Ammoniaks, in dem Grade, dafs man sie, auch ohne ihre rationelle Zusammensetzung zu kennen, stets als Imitationen des Ammoniaks betrachten würde. Gleich wie in den oben aufgezählten Säuren das allen gemeinschaftliche, in Verbindung mit verschiedenen Paarlingen auftretende Glied C_2 vorzugsweise den Charakter der daraus resultirenden gepaarten Radicale, des Formyls, Acetyls etc. und deren Verbindungen bedingt, so scheinen auch die correspon-

direnden Amine ihre basische Natur fast ausschliefslich dem Amid zu verdanken.

Wie wenig im Allgemeinen die Basicität der Amine von der Natur und Zusammensetzung ihrer Radicale abhängig ist, ergiebt sich auf's Unzweideutigste aus Hofmann's wichtiger Entdeckung, dafs im Radical des Anilins mehrere Wasserstoffäquivalente sogar durch Chlor, Jod, Untersalpetersäure etc. vertreten werden können, und dafs diese Substitutionsproducte, das Chloranilin: $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.) \cdot NH_2$, Bichloranilin: $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.) \cdot NH_2$, Nitranilin: $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.) \cdot NH_2$ etc. immer noch mit basischen Eigenschaften begabt sind. Diese Thatsachen scheinen bei oberflächlicher Betrachtung der von den Anhängern der Typentheorie aufgestellten Hypothese günstig zu seyn, dafs die Rolle, welche ein Element in der organischen Zusammensetzung spiele, nicht von den ursprünglichen Eigenschaften desselben, sondern lediglich von dem Platze abhänge, welchen es in der Verbindung einnimmt. Bei genauerer Prüfung zeigt sich jedoch, dafs Hofmann's Untersuchung der chlorhaltigen Basen vielmehr die Widerlegung jener extremen Ansichten enthält. Derselbe hat nachgewiesen, dafs die Basicität des Anilins in dem Maafse abnimmt, als die Anzahl der in die Stelle des Wasserstoffs eintretenden Chlor- oder Bromäquivalente wächst. Das Bromanilin ist noch eine ziemlich starke Basis, aber schwächer als Anilin selbst, das Bibromanilin besitzt ebenfalls noch basische Eigenschaften, aber seine Salze zeigen nur geringe Beständigkeit; das Tribromanilin endlich hat gar keine Basicität mehr, sondern ist gleich dem Trichloranilin ein völlig indifferenter Körper. Das Brom hat also offenbar von seinem ursprünglichen (negativen) Charakter etwas auf die Verbindung, in welcher es für den Wasserstoff eingetreten ist, übertragen, die Grundeigenschaften des Anilins, zu denen ohne Frage in erster Reihe seine basische

Natur zu zählen ist, sind in Folge jener Substitutionsprocesse mehr oder weniger modificirt, sie werden daher nicht ausschliefslich durch die gleiche Lagerung der Elemente bedingt.

Hofmann's neueste, höchst wichtige Entdeckung, dafs alle drei Wasserstoffäquivalente des Ammoniaks der Reihe nach durch die sog. Aetherradicale vertreten werden können, ohne dafs der ursprünglich basische Charakter des Ammoniaks dadurch verloren geht, ist nicht allein für die Radicaltheorie von gröfster Bedeutung, insofern sie die Existenz zusammengesetzter Radicale, wie mir scheint, aufser allen Zweifel stellt, sondern verspricht auch über die chemische Constitution vieler in dieser Hinsicht bis jetzt noch räthselhafter organischer Basen ganz unerwartet ein neues Licht zu verbreiten. Die bemerkenswerthe Isomerie des Toluidins: $(C_{14}H_7).\overline{N}H_2$ und Methylanilins: $(C_{12}H_5).N\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.$ würde, wenn wir die Bildungsweise des letzteren nicht kennten, in gleicher Weise unerklärlich seyn, wie die bislang nicht zu erklärende Isomerie des Anilins und Picolins. — Da wir gegründete Ursache haben, das Anilin nach der rationellen Formel: $(C_{12}H_5).\overline{N}H_2$ zusammengesetzt zu betrachten, so kann man sich vorstellen, dafs das Picolin eine dem Methylamin analog zusammengesetzte methylirte Base, vielleicht: $(C_{10}H_3).N\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right.$ oder $(C_2H_3).N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_3\\H\end{matrix}\right.$ sey. Ist diese Vermuthung begründet, so würde den bisherigen Erfahrungen gemäfs in dem Picolin nur noch *einmal* der Eintritt eines Aetherradicals an die Stelle von 1 Aeq. Wasserstoff gestattet seyn, was durch einen einfachen Versuch leicht zu entscheiden wäre.

Da das eine (Radical-)Wasserstoffäquivalent des Ammoniaks andere Functionen hat, als die beiden andern des Amids, so entsteht die Frage, welches dieser drei Wasserstoffäquivalente bei der Umwandlung des Ammoniaks in Aethylamin (durch Behandlung desselben mit Bromäthyl) zuerst durch Aethyl ersetzt

wird, mit anderen Worten : ob wir dem Aethylamin die rationelle Formel : $(C_4 H_5) . NH_2$ oder $H . N \left\{ \begin{matrix} C_4 H_5 \\ H \end{matrix} \right.$ beilegen müssen. Die Leichtigkeit, womit sich das Amid vom Radicalwasserstoff auf andere Verbindungen, z. B. bei der Bildung von Oxamid, Benzamid etc., übertragen läfst, verleiht offenbar der ersteren, auch allgemein adoptirten Formel die gröfste Wahrscheinlichkeit. Die Bildung des Anilins aus Nitrobenzid ist kaum mit einer anderen Formel des Anilins als : $(C_{12} H_5) . NH_2$ zu vereinigen. Wenn es daher später gelänge, diese Base auf demselben Wege, wie das Aethylamin — etwa durch Einwirkung von Ammoniak auf das noch unbekannte Phenylbromür : $(C_{12} H_5) Br$ — zu erzeugen, was wohl nicht in Zweifel zu ziehen ist, oder wenn man dahin gelangte, aus dem Aethylwasserstoff ein Aethylnitrür : $(C_4 H_5) . NO_4$ und aus diesem Aethylamin hervorzubringen, so dürfte die Richtigkeit der Ansicht, dafs die erste Vertretung des einen Wasserstoffäquivalents im Ammoniak seinen Radicalwasserstoff betrifft, als ziemlich erwiesen anzusehen seyn.

In welchem Maafse das Methyl, Aethyl und die sog. Aetherradicale überhaupt befähigt sind, in den organischen Zusammensetzungen die Rolle des Wasserstoffs zu spielen, zeigt sich am deutlichsten in der von Hofmann entdeckten merkwürdigen Verbindung von Jodäthyl mit Triäthylamin, jodwasserstoffsaures Ammoniak, worin sämmtliche Wasserstoffäquivalente durch Aethyl vertreten sind: $(C_4 H_5) . N (C_4 H_5)_2$, $(C_4 H_5) I$, so wie ferner in der daraus abgeleiteten Sauerstoffbasis : $(C_4 H_5) . N (C_4 H_5)_2$, $(C_4 H_5) O . HO$, welche in der Aethylreihe das der Ammoniakreihe fehlende Glied: Ammoniumoxydhydrat repräsentirt. Es giebt, glaube ich, keinen einfacheren und schlagenderen Beweis für die Existenz von zusammengesetzten Radicalen, als jene methylirten oder äthylirten Salzbasen.

Es ist eine bemerkenswerthe Erscheinung, dafs das Methyl-

amin, obwohl es die Elemente von $C_2 H_2$ mehr enthält, als Anilin, doch nur einen 10° C. höheren Siedepunkt (192°) besitzt, während das isomere Toluidin bei 200° siedet. In gleicher Weise siedet das Aethylanilin blofs um 22° höher, als Anilin, ohngeachtet der Differenz von 2 ($C_2 H_2$). Das Biamylanilin, welches 10 ($C_2 H_2$) mehr enthält, als Anilin und daher einen um circa 200° höheren Kochpunkt haben sollte, siedet bei einer den Kochpunkt des Anilins nur um 100° übersteigenden Temperatur; endlich übertrifft der Siedepunkt des Amyläthylanilins (262°) bei einer Differenz von 7 ($C_2 H_2$) den des Anilins statt um 140° nur um 80°, also auch beinahe nur um die Hälfte des gewöhnlichen Betrags.

Es will demnach scheinen, als ob durch den Eintritt von $(C_2 H_2)_n$ in organische Verbindungen bisweilen nur eine halb so grofse Siedepunktserhöhung hervorgebracht wird, wie man gewohnt ist zu erwarten, und als ob die Form, in welcher dieser homologisirende Kohlenwasserstoff sich einer Verbindung zugesellt, dabei nicht unwesentlich in Betracht kommt. Jene Beobachtungen unterstützen wenigstens die Ansicht, dafs da, wo derselbe in Form von Methyl, Aethyl etc. aufserhalb des Radicals den Wasserstoff substituirt, die Siedetemperatur der Verbindung in halb so grofsem Maafse steigt, als in den Fällen, wo er in das Radical selbst eingetreten ist. Jedenfalls scheint mir auf unzweideutige Weise daraus hervorzugehen, dafs die Regelmäfsigkeit der Siedepunktsdifferenzen, welche der Eintritt gewisser Elemente in organische Verbindungen zur Folge haben soll, noch manchen Beschränkungen unterworfen ist.

Die Umwandlung der organischen Amine durch Entziehung von 1 Aeq. Wasserstoff in zusammengesetzte Amide, welche zu jenen in der nämlichen Beziehung stehen, wie das einfache Amid zum Ammoniak, ist auf ungezwungene Weise nur durch die Annahme zu erklären, dafs diese Elimination von Wasserstoff in dem mit dem Amid vereinigten Radical vor sich gehe,

das Amid selbst aber dabei unberührt bleibe, dafs also aus Anilin : $(C_{12} H_5) . NH_2$ Anilid von der rationellen Zusammensetzung $(C_{12} H_4)\overset{\prime\prime}{C}NH_2$ aus Naphtalidin $(C_{20} H_7) . NH_2$ ein Naphtalidid $= (C_{20} H_6)\overset{\prime\prime}{C}NH_2$ aus Nitranilin : $(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.) . NH_2$ ein Nitranilid $= (C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\end{matrix}\right.)\overset{\prime\prime}{C}NH_2$ entstehe. Es drängt sich hier sogleich die Frage auf, wie es zu erklären sey, dafs Körper von so ähnlicher Zusammensetzung, wie Anilin und Anilid, so verschiedene Eigenschaften besitzen, dafs das Amid in Verbindung mit dem einen Kohlenwasserstoff: $C_{12} H_5$ eine Base darstellt, mit dem anderen : $C_{12} H_4$ dagegen einen Körper bildet, welcher dem Chlor und Sauerstoff viel näher steht. Diese Frage ist leicht zu beantworten, wenn man die Thatsache im Auge behält, dafs, aufser dem Wasserstoff selbst, nur die demselben homologen und analogen zusammengesetzten Radicale fähig sind, mit Amid Basen zu erzeugen, oder überhaupt diejenigen Radicale, welche die Rolle des Wasserstoffs spielen können, wie Aethyl, Phenyl, Naphtyl etc., denen nothwendig auch die daraus abgeleiteten secundären Radicale, z. B. Chlorphenyl : $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.$, Nitrophenyl : $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right.$ etc. zugerechnet werden müssen. Damit nicht zu verwechseln, noch in gleiche Reihe zu stellen, sind aber die offenbar ganz andere Functionen erfüllenden, sog. additionellen Kohlenwasserstoffe: $C_2 H_2$, $C_4 H_4$, $C_{12} H_4$, $C_{20} H_6$ etc., durch deren Vereinigung mit 1 Aeq. Wasserstoff wir uns die obigen Radicale entstanden denken. Selbst nicht fähig, die Rolle des Wasserstoffs oder überhaupt eines Radicals zu spielen, und daher unvermögend, in Verbindung mit Amid Basen zu bilden, sondern, wie es scheint, allein dazu bestimmt, Reihen analoger Verbindungen hervorzubringen, geben sie durch die Vereinigung mit Amid nur zu einer Reihe verschiedener Amide Veranlassung, welche die generellen Charaktere des einfachen Amids noch im vollen Maafse besitzen. Das Anilid : $(C_{12} H_4)\overset{\prime\prime}{C}NH_2$ ist ein

wahres Amid, dessen Eigenschaften durch die Addition von $C_{12}H_4$ in nicht gröfserem Maafse verändert sind, als die der Ameisensäure : $HO.H\hat{}C_2, O_3$, wenn sie durch Aufnahme desselben additionellen Kohlenwasserstoffs in den Paarling ihres Radicals zu Benzoësäure $= HO.(C_{12}H_5)\hat{}C_2, O_3$ wird.

Für die rationelle Zusammensetzung der entsprechenden Amide und Anilide, Amidsäuren und Anilidsäuren erhält man folgende kurze, sehr einfache Ausdrücke, wenn man in ähnlicher Weise, wie das Amid durch Ad, so das Anilid : $(C_{12}H_4)\hat{}NH_2$ durch And bezeichnet.

Amide :		*Anilide :*	
Carbamid C	$\left.\begin{matrix}O\\Ad\end{matrix}\right.$	Carbanilid . . . C	$\left.\begin{matrix}O\\And\end{matrix}\right.$
Oxamid . . . . C_2	$\left.\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.$	Oxanilid . . . . C_2	$\left.\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.$
Benzamid $(C_{12}H_5)\hat{}C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.$	Benzanilid $(C_{12}H_5)\hat{}C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.$
Cumamid $(C_{18}H_{11})\hat{}C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.$	Cumanilid $(C_{18}H_{11})\hat{}C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.$
Succinamid $(C_2H_2)\hat{}C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.$	Succinanilid $(C_2H_2)\hat{}C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.$
Suberamid $(C_6H_6)\hat{}C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.$	Suberanilid $(C_6H_6)\hat{}C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.$
etc.		etc.	

Amidsäuren :		*Anilidsäuren :*	
Sulfamids. $HO.S$	$\left.\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.; SO_3$	Sufanilids. $HO.S$	$\left.\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.; SO_3$
Carbamids. $HO.C$	$\left.\begin{matrix}O\\Ad\end{matrix}\right.; CO_2$	Carbanilids. $HO.C$	$\left.\begin{matrix}O\\And\end{matrix}\right.; CO_2$
Oxamids. $HO.C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\Ad\end{matrix}\right.; C_2O_3$	Oxanilids. $HO.C_2$	$\left.\begin{matrix}O_2\\And\end{matrix}\right.; C_2O_3$
etc.		etc.	

Es ist eine auffallende, gewifs nicht blofs rein zufällige Erscheinung, dafs bei Weitem nicht alle Säuren, welche Amide geben, zugleich auch Amidsäuren und Imide bilden. Mit Aus-

nahme des Benzimids, von dem es mehr als zweifelhaft ist, ob es in die Classe der Imide gerechnet werden darf, sind namentlich von den fetten und den diesen nahe stehenden Säuren, wie Benzoësäure, Toluylsäure etc. weder Amidsäuren, noch Imide bekannt. Wenn man die Reihe der bekannten Amid- und Anilidsäuren, Imide und Anile überblickt, so wird man bemerken, dafs diese Verbindungen ausschliefslich von solchen Säuren gebildet werden, welche im wasserfreien Zustande existiren können, und zugleich besonders geneigt sind, saure Salze zu liefern, wie die Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, nebst der ganzen Reihe der letzterer so nahe verwandten Säuren: Bernsteinsäure, Korksäure, Camphorsäure, Phtalsäure etc. Es mufs dahin gestellt bleiben, ob die Eigenthümlichkeit jener Säuren, auch ohne ihr basisches Wasseratom bestehen zu können, mit der Fähigkeit, Amidsäuren und Imide zu liefern, im nothwendigen Zusammenhange steht; vielleicht haben wir mehr Aufschlufs darüber zu erwarten, sobald wir mit der chemischen Natur dieser Verbindungen, namentlich der Imide, genauer bekannt sind.

Was die chemische Constitution der immer noch räthselhaften Imide betrifft, so scheint die interessante Beobachtung von Dumas, Malaguti und Leblanc, dafs die Amide durch Wasserentziehung in Cyanverbindungen übergehen, — Acetamid: $(C_2H_3)^\frown C_2, \left\{\begin{matrix} O_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$ in das Cyanür *) seines Paarlings,

*) Es wäre möglich, dafs zwei isomere Verbindungen existirten von der empirischen Zusammensetzung: $C_4 H_3 N$, deren eine die Stickstoffverbindung des gepaarten Radicals $(C_2 H_3)^\frown C_2$, nämlich $(C_2 H_3)^\frown C_2 N$ (Cyan, dessen Kohlenstoff Methyl als Paarling mitbringt), die andere das wirkliche Cyanür des Methyls: $(C_2H_3) . C_2 N = (C_2H_3) . Cy$ ist. In gleicher Weise dürfte man vielleicht das Benzonitril als $(C_{12} H_5)^\frown C_2 N$ betrachten, von dem noch unbekannten eigentlichen Phenylcyanür: $(C_{12} H_5) . Cy$ verschieden?

Methylcyanür: $(C_2H_3)\overset{\frown}{C_2}N$, so wie Benzamid: $(C_{12}H_5)\overset{\frown}{C_2}, \left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$ in Phenylcyanür: $(C_{12}H_5).C_2N$ (Benzonitril) — für die Untersuchung dieser Frage einen neuen Gesichtspunkt zu eröffnen. Ich halte es für nicht unwahrscheinlich, dafs in den Amidsäuren, wenn sie durch Elimination von 2 Aeq. Wasser in Imide verwandelt werden, derselbe Procefs vor sich geht, wie bei der Entstehung des Cyanmethyls aus Acetamid, mit anderen Worten, dafs die Imide aus 1 Aeq. Säurehydrat, gepaart mit einer Cyanverbindung bestehen. Wenn wir die rationelle Zusammensetzung einer Amidsäure, wovon zugleich ein Imid existirt, durch die allgemeine Formel: $HO.P\overset{\frown}{C_2}, \left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$; $P\overset{\frown}{C_2}, O_3$ ausdrücken (worin P den Paarling der Säure bezeichnet), so würde, der obigen Ansicht gemäfs, die Formel: $HO.P\overset{\frown}{C_2}N$; $P\overset{\frown}{C_2}, O_3$ den rationellen Ausdruck für die Zusammensetzung des correspondirenden Imids enthalten, und die Umwandlung nach folgendem Schema vor sich gehen:

$$\underbrace{HO.P\overset{\frown}{C_2}\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.; P\overset{\frown}{C_2}, O_3}_{\text{Amidsäure}} = \underbrace{HO.P\overset{\frown}{C_2}N; P\overset{\frown}{C_2}, O_3}_{\text{Imid}} + 2HO.$$

Jene Hypothese, welche zugleich auch von den sauren Eigenschaften der Imide Rechenschaft giebt, verlangt, dafs wir in den Imide gebenden Säuren, der Bernsteinsäure, Korksäure, Phtalsäure, Camphorsäure etc., zwei Aequivalente Kohlenstoff, ähnlich wie bei den fetten Säuren mit einem Paarling verbunden annehmen. Nur unterscheiden sich diese Paarlinge von denen der fetten Säuren wesentlich dadurch, dafs sie nicht aus den Aetherradicalen, sondern aus den homologisirenden Kohlenwasserstoffen selbst C_2H_2, C_4H_4 etc. gebildet sind. Gleich wie daher die Essigsäure, Buttersäure etc. als Wiederholungen der Ameisensäure angesehen werden können, so treten jene als Wiederholungen der Oxalsäure auf:

Oxalsäure	$HO \,.\, C_2,O_3$	$HO \,.\, H\urcorner C_2,O_3$	Ameisensäure
Bernsteins.	$HO.(C_2H_2)\urcorner C_2,O_3$	$HO.(C_2H_3)\urcorner C_2,O_3$	Essigsäure
Adipinsäure	$HO.(C_4H_4)\urcorner C_2,O_3$	$HO.(C_4H_5)\urcorner C_2,O_3$	Propions.
Korksäure	$HO.(C_6H_6)\urcorner C_2,O_3$	$HO.(C_6H_7)\urcorner C_2,O_3$	Butters.
	etc.		etc.

Viele Chemiker, welche jene der Oxalsäure analogen Säuren nebst den ebenfalls in diese Reihe gehörenden Verbindungen, die Camphorsäure, Phtalsäure, Brenzweinsäure etc. für zweibasische Säuren halten, verdoppeln ihre Atomzahl. Wenn diese durch eine Menge von Thatsachen unterstützte Ansicht die richtige ist, so liefert vielleicht die Zusammensetzungsweise, welche wir oben in der Benzoëschwefelsäure und Essigschwefelsäure kennen gelernt haben, den Schlüssel zum Verständnifs der chemischen Constitution jener gepaarten Oxalsäuren. Dieselben lassen sich nämlich, ähnlich wie jene, als Doppelsäuren betrachten von Oxalsäure mit einer anderen gepaarten Oxalsäure, in folgender Weise :

Oxalsäure	$HO \,.\, C_2\ O_3$
Bernsteinsäure	$2\ HO \,.\, \left\{\begin{matrix}(C_4\ H_4)\urcorner C_2\ O_3\\ C_2\ O_3\end{matrix}\right.$
Brenzweinsäure	$2\ HO \,.\, \left\{\begin{matrix}(C_6\ H_6)\urcorner C_2\ O_3\\ C_2\ O_3\end{matrix}\right.$
Adipinsäure	$2\ HO \,.\, \left\{\begin{matrix}(C_8\ H_8)\urcorner C_2\ O_3\\ C_2\ O_3\end{matrix}\right.$
Pimelinsäure	$2\ HO \,.\, \left\{\begin{matrix}(C_{10}H_{10})\urcorner C_2\ O_3\\ C_2\ O_3\end{matrix}\right.$
Korksäure	$2\ HO \,.\, \left\{\begin{matrix}(C_{12}H_{12})\urcorner C_2\ O_3\\ C_2\ O_3\end{matrix}\right.$
Phtalsäure	$2\ HO \,.\, \left\{\begin{matrix}(C_{12}H_4\ )\urcorner C_2\ O_3\\ C_2\ O_3\end{matrix}\right.$
Camphorsäure	$2\ HO \,.\, \left\{\begin{matrix}(C_{16}H_{14})\urcorner C_2\ O_3\\ C_2\ O_3\end{matrix}\right.$
Bernsteinunterschwefelsäure .	$3\ HO \,.\, \left\{\begin{matrix}(C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\SO_2\end{matrix}\right.)\urcorner C_2\ O_3\\ C_2\ O_3\\ S\ O_3\end{matrix}\right.$

Der letzteren Betrachtungsweise gemäfs würde die Zusammensetzung ihrer Amidsäuren und Imide durch folgende rationelle Formeln auszudrücken seyn :

Succinamidsäure : $HO . (C_4 H_4) \subset C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} ; C_2 O_3$

Phtalamidsäure : $HO . (C_{12} H_4) \subset C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} ; C_2 O_3$

Camphoramidsäure : $HO . (C_{16} H_{14}) \subset C_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ NH_2 \end{matrix} \right\} ; C_2 O_3$

etc.

Succinimid $HO . (C_4 H_4) \subset C_2 N ; C_2 O_3$

Phtalimid $HO . (C_{12} H_4) \subset C_2 N ; C_2 O_3$

Camphorimid $HO . (C_{16} H_{14}) \subset C_2 N ; C_2 O_3$

etc.

Ich verkenne nicht, dafs man bei weiterer Verfolgung dieser Hypothese auf Schwierigkeiten stöfst. Unter Anderm müfste man consequenter Weise in den Anilen, z. B. im Succinanil, die sehr hypothetische Verbindung $N \subset (C_{12} H_4)$, mit $(C_4 H_4) \subset C_2$ zu einem eigenthümlichen Cyan verbunden, annehmen, worin also der Kohlenstoff sowohl wie der Stickstoff, jedes mit einem additionellen Kohlenwasserstoff behaftet ist, nämlich Succinanil $= HO . (C_4 H_4) \subset C_2 N \subset (C_{12} H_4) ; C_2 O_3$, Phtalanil $= HO . (C_{12} H_4) \subset C_2 N \subset (C_{12} H_4) ; C_2 O_3$ etc. Derartige Zusammensetzungen scheinen allerdings nicht geeignet, das Vertrauen auf die Probabilität dieser Hypothese über die Constitution der Imide zu stärken. Gleichwohl halte ich es für nicht unmöglich, dafs durch künftige weitere Untersuchungen jene Schwierigkeiten noch gehoben werden. Eine neue Bearbeitung des noch so wenig erschöpften Gegenstandes von dem angedeuteten Gesichtspunkte aus dürfte vielleicht zu nicht uninteressanten Resultaten führen.

Unter den mancherlei Hypothesen, die sich über die chemische Constitution der Anisylsäure, und besonders zur Erklä-

rung der wunderbaren vielseitigen Uebereinstimmung aufstellen lassen, welche die Anisylsäure und das Anisol in ihrem chemischen Verhalten mit der Benzoylsäure und dem Benzol kund giebt, scheint mir keine einfacher zu seyn und gröfsere Wahrscheinlichkeit zu haben, als die in den Formeln: $HO . (C_{14} H_7 O_2)\urcorner C_2, O_3$ (Anisylsäure) und $(C_{14} H_7 O_2) H$ (Anisol) sich aussprechende Ansicht, dafs diese Verbindungen eine ähnliche chemische Constitution besitzen, wie wir der Benzoylsäure und dem Benzol zuschreiben und sich blofs dadurch von diesen unterscheiden, dafs sie statt $C_{12}H_5$ den Atomcomplex $(C_{14}H_7O_2)$ enthalten. Man wird vielleicht Anstofs daran nehmen, dafs, wie jene Hypothese es voraussetzt, die Atomgruppe $(C_{14}H_7O_2)$ fähig seyn soll, die Rolle eines Radicals zu spielen und ähnliche Functionen auszuüben, wie der Paarling $C_{12}H_5$ des Benzoyls oder der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_7$ im Toluol. Die nachstehende übersichtliche Zusammenstellung correspondirender Anisyl- und Benzoylverbindungen und der aus beiden abgeleiteten, einander entsprechenden Körper, dürfte am geeignetsten seyn, den vom theoretischen Standpunkte aus erhobenen Widerspruch gegen die Zulässigkeit der Annahme, dafs Sauerstoff den Bestandtheil eines organischen Radicals ausmachen könne, zu schwächen:

Anisyl	Benzoyl
$(C_{14} H_7 O_2)\urcorner C_2$	$(C_{12} H_5)\urcorner C_2$
Anisylige Säure	Bittermandelöl
$HO . (C_{14} H_7 O_2)\urcorner C_2, O$	$HO . (C_{12} H_5)\urcorner C_2, O$
Anisylsäure	Benzoylsäure
$HO . (C_{14} H_7 O_2)\urcorner C_2, O_3$	$HO . (C_{12} H_5)\urcorner C_2, O_3$
Chloranisylsäure	Chlorbenzoylsäure
$HO . (C_{14} \{H_6 Cl\} O_2)\urcorner C_2, O_3$	$HO . (C_{12} \{H_4 Cl\})\urcorner C_2, O_3$
Nitranisylsäure	Nitrobenzoylsäure
$HO . (C_{14} \{H_6 NO_4\} O_2)\urcorner C_2, O_3$	$HO . (C_{12} \{H_4 NO_4\})\urcorner C_2, O_3$

Anisyl-Bioxy-Bromid

$(C_{14}H_7O_2)^{\frown}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right.$

Anisyl-Bioxy-Chlorid

$(C_{14}H_7O_2)^{\frown}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$

Anisyl-Bioxyd-Amid

$(C_{14}H_7O_2)^{\frown}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$

Anisol

$(C_{14}H_7O_2)\,H$

Sulfanisolid

$(C_{14}H_7O_2)\,.\,SO_2$

Sulfanisolschwefelsäure

$HO\,.\,(C_{12}H_7O_2)^{\frown}S_2,O_5$

Nitranisol

$(C_{14}H_7O_2)\,.\,NO_4$

Binitranisol

$(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\,.\,NO_4$

Anisidin

$(C_{14}H_7O_2)\,.\,NH_2$

Nitranisidin

$(C_{14}\left\{\begin{matrix}H_6\\NO_4\end{matrix}\right\}O_2)\,.\,NH_2$

etc.

Benzoyl-Bioxy-Bromid

$(C_{12}H_5)^{\frown}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Br\end{matrix}\right.$

Benzoyl-Bioxy-Chlorid

$(C_{12}H_5)^{\frown}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$

Benzoyl-Bioxyd-Amid

$(C_{12}H_5)^{\frown}C_2,\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$

Benzol

$(C_{12}H_5)\,H$

Sulfobenzid

$(C_{12}H_5)\,.\,SO_2$

Sulfobenzidschwefelsäure

$HO\,.\,(C_{12}H_5)^{\frown}S_2,O_5$

Nitrobenzol

$(C_{12}H_5)\,.\,NO_4$

Binitrobenzol

$(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right)\,.\,NO_4$

Anilin

$(C_{12}H_5)\,.\,NH_2$

Nitranilin

$(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right)\,.\,NH_2$

etc.

Abgesehen von der Beweiskraft, welche mir obige Zusammenstellung für die Ansicht zu liefern scheint, dafs sauerstoffhaltige organische Radicale die Rolle der gewöhnlichen, blofs aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale spielen können, glaube ich, dafs nach der Annahme secundärer organischer Radicale darüber gar kein Zweifel mehr obwalten kann. Wenn man in den Nitrophenylsäuren hypothetische Radicale annimmt, welche vier, acht, sogar zwölf At. Sauerstoff enthalten, so darf man auch kein Bedenken tragen, dem Atom-

complex (C_{14} H_7 O_2) die Eigenschaften eines Radicals beizulegen. Es ist gewifs schwierig, sich Rechenschaft darüber zu geben, in welcher Form die beiden Sauerstoffäquivalente im Paarlinge des Anisyls und dem Radicale des Anisols, Anisidins etc. enthalten sind. Man könnte sich vorstellen, dafs dieselbe eine ähnliche Rolle spielen, wie z. B. die beiden Chloräquivalente in der Bichlorbenzoylsäure : HO . $(C_{12} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right)^{\cdot} C_2$, O_3 und dem Bichloranilin : $(C_{12} \left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right)$. NH_2, dafs nämlich die Atomgruppe: (C_{14} H_7 O_2) ein aus dem primären Kohlenwasserstoff C_{14} H_8 abgeleitetes secundäres Radical sey. Eine solche Substitution von 4 Vol. Wasserstoff durch 2 Vol. Sauerstoff ist jedoch an und für sich wenig wahrscheinlich und bis jetzt durch kein anderes Factum befürwortet.

Viele Chemiker betrachten das Anisol als eine dem Phenyloxydhydrat (Phenylsäure) homologe, demselben ähnliche Verbindung, von welchem es sich in der That nur durch den Mehrgehalt von C_2 H_2 unterscheidet. Diese Annahme wird besonders dadurch unterstützt, dafs sich das Anisol aus der Anisylsäure absolut unter denselben Bedingungen bildet, unter denen das Phenyloxydhydrat aus der der Anisylsäure homologen Salicylsäure entsteht. Diesem einen Factum dürfte indefs eine nur geringe Beweiskraft beizulegen seyn, da alle andern Umstände zu Gunsten der Ansicht sprechen, dafs das Anisol eine dem Benzol ähnliche Constitution besitze. Weder das Anisol, noch dessen Abkömmlinge, das Bibromanisol und Trinitranisol, theilen die sauren Eigenschaften der Phenylsäure, Bibromphenylsäure und Trinitrophenylsäure. Dagegen besitzt die kürzlich von Cahours *) entdeckte Chrysanisinsäure, welche durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Anisylsäure neben Trinitranisol entsteht und

*) Ann. de Chim. et de Phys. T. XXVII, p. 454.

mit letzterem isomer ist, gerade die Eigenschaften, welche man von einer der Trinitrophenylsäure entsprechenden homologen Verbindung erwartet. Man kann, wenn es sich darum handelt, die Frage zu entscheiden, ob die Chrysanisinsäure oder das Trinitranisol der Trinitrophenylsäure am nächsten verwandt ist, nicht zweifelhaft seyn, da erstere alle, letzteres keine derjenigen Eigenschaften besitzt, welche für die Phenylreihe so charakteristisch sind. Dazu kommt, dafs wir in dem Kreosot einen dem Anisol isomeren Körper kennen, welcher zugleich mit dem Phenyloxydhydrat die gröfste Aehnlichkeit zu besitzen scheint, jedenfalls in seinen Eigenschaften diesem viel näher steht, als das Anisol, so dafs man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dafs das Kreosot und nicht das Anisol die gesuchte, dem Phenyloxydhydrat homologe Verbindung sey. Für diese Ansicht gewähren die Siedepunkte der genannten Körper neue Belege. Das Phenyloxydhydrat siedet bekanntlich bei 187°, die homologe, $C_2 H_2$ mehr enthaltende Verbindung sollte daher, wie gewöhnlich, bei einer um 19° höheren Temperatur, also bei 206° sieden. Diesem Kochpunkte sehr nahe liegt der des Kreosots, nämlich bei 203°, während das Anisol schon bei 152° siedet. Eine ähnliche Regelmäfsigkeit der Siedepunktsdifferenz findet sich wiederum beim Anisol und dem damit homologen Phenetol (Cahours a. a. O.), durch Destillation von salicylsaurem Aethyloxyd mit Aetzbaryt erhalten, welches nach Cahours einen 20° höhern Siedepunkt (172°) hat und sich in seiner Zusammensetzung durch den Mehrgehalt von $C_2 H_2$, in seinem chemischen Verhalten nur wenig von jenem unterscheidet.

Das Phenyloxydhydrat und Kreosot sind offenbar die Alkohole der homologen Radicale: $C_{12} H_5$ und $C_{14} H_7$, ersteres $HO.(C_{12}H_5)O$, letzteres $HO.(C_{14}H_7)O$, und demnach die Trinitrophenylsäure nach der rationellen Formel: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3NO_4\end{matrix}\right\}O$,

die Chrysanisinsäure nach der Formel : $HO \cdot C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right\} O$ zusammengesetzt.

Im Nachfolgenden finden sich die rationellen Formeln der in Rede stehenden isomeren Verbindungen, nebst den noch unbekannten Gliedern zusammengestellt :

$\underbrace{HO \cdot (C_{12} H_5) O}_{\text{Phenyloxydhydrat}}$	$\underbrace{HO \cdot (C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right.) O}_{\text{Trinitrophenylsäure}}$
$\underbrace{(C_{12} H_5 O_2) H}_{\text{unbekannt}}$	$\underbrace{(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2NO_4 \end{matrix} \right\} O_2) \cdot NO_4}_{\text{unbekannt}}$
$\underbrace{HO \cdot (C_{14} H_7) O}_{\text{Kreosot}}$	$\underbrace{HO \cdot (C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right.) O}_{\text{Chrysanisinsäure}}$
$\underbrace{(C_{14} H_7 O_2) H}_{\text{Anisol}}$	$\underbrace{(C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_5 \\ 2NO_4 \end{matrix} \right\} O_2) \cdot NO_4}_{\text{Trinitranisol}}$
$\underbrace{HO \cdot (C_{16} H_9) O}_{\text{unbekannt}}$	$\underbrace{HO \cdot (C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_6 \\ 3NO_4 \end{matrix} \right.) O}_{\text{unbekannt}}$
$\underbrace{(C_{16} H_9 O_2) H}_{\text{Phenetol}}$	$\underbrace{(C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_7 \\ 2NO_4 \end{matrix} \right\} O_2) \cdot NO_4}_{\text{Trinitrophenetol.}}$

Es ist wohl kaum zu bezweifeln, dafs die Salicylsäure und salicylige Säure eine der Anisylsäure und anisyligen Säure analoge rationelle Zusammensetzung haben,

Salicylsäure	$HO \cdot (C_{12} H_5 O_2)\widehat{}C_2, O_3$
Salicylige Säure	$HO \cdot (C_{12} H_5 O_2)\widehat{}C_2, O$
Anisylsäure	$HO \cdot (C_{14} H_7 O_2)\widehat{}C_2, O_3$
Anisylige Säure	$HO \cdot (C_{14} H_7 O_2)\widehat{}C_2, O$

und dafs die dem Anisol entsprechende, mit dem Phenyloxydhydrat isomere Wasserstoffverbindung des Radicals $(C_{12} H_5 O_2)$ gleichfalls noch aufgefunden werden wird. Das abweichende

Verhalten der Salicylsäure und Anisylsäure beim Erhitzen mit Baryt verdient gewifs im höchsten Grade Beachtung, darf jedoch nicht mehr befremden, als viele andere Reactionen, wodurch homologe Verbindungen so oft von einander abweichen.

Seitdem man aus Hofmann's Untersuchungen über das Methylanilin, Biäthylamin etc. weifs, dafs die Aetherradicale den Wasserstoff in organischen Verbindungen substituiren können, halte ich die Existenz einer mit dem Anisol isomeren und ähnlichen Verbindung von der rationellen Zusammensetzung: $(C_{12} H_5 O_2) . (C_2 H_3)$ für nicht unwahrscheinlich. Es wäre denkbar, dafs das aus dem salicylsauren Methyloxyd erhaltene Anisol eine solche Zusammensetzung besäfse: $(C_2 H_3 O) . (C_{12} H_5 O_2)\hat{}C_2, O_3 + 2\,BaO = (C_{12} H_5 O_2) . (C_2 H_3) + 2\,(BaO . CO_2)$, und dafs, da es sich wahrscheinlich in seinen Eigenschaften nur wenig von dem aus der Anisylsäure dargestellten Anisol: $(C_{14} H_7 O_2) H$ unterscheidet, diese kleinen Differenzen vielleicht übersehen sind.

Wenn man die Mandelsäure als eine Doppelverbindung von Bittermandelöl und Ameisensäure betrachten darf, so ist die Isomerie derselben mit der Anisylsäure und Gaultheriasäure aus ihrer verschiedenen rationellen Zusammensetzung leicht zu erklären:

$HO . (C_{14} H_7 O_2)\hat{}C_2, O_3$	Anisylsäure
$(C_2 H_3) O . (C_{12} H_5 O_2)\hat{}C_2, O_3$	Gaultheriasäure
$HO . H\hat{}C_2, O_3$; $HO . (C_{12} H_5)\hat{}C_2, O$	Mandelsäure.

In ähnlicher Weise geben die nachstehenden rationellen Formeln über die Isomerie der vier nach der empirischen Formel: $C_{14} H_7 NO_4$ zusammengesetzten Verbindungen Aufschlufs:

Salicylamid . . . . $(C_{12} H_5 O_2)\hat{}C_2, \begin{cases} O_2 \\ NH_2 \end{cases}$

Nitrotoluol . . . . $(C_{14} H_7) . NO_4$

Benzamidsäure . $HO . (C_{12} \begin{cases} H_4 \\ NH_2 \end{cases})\hat{}C_2, O_3$

Anthranilsäure, (Carbanilidsäure) · $HO \cdot C\{^{O}_{And}$; CO_2 *).

In diesen Formeln spricht sich der chemische Charakter jeder einzelnen Verbindung so bestimmt aus, dafs es blofs einer oberflächlichen Betrachtung derselben bedarf, um sich Rechenschaft darüber zu geben, weshalb z. B. das Salicylamid beim Erhitzen mit Kali Ammoniak und kein Anilin liefert, weshalb die Anthranilsäure unter denselben Bedingungen weder Salicylsäure, noch Ammoniak, sondern Kohlensäure und Anilin erzeugt, und weshalb die Benzamidsäure, ohne mit der Anthranilsäure identisch zu seyn, doch dieselben Producte giebt:

$$\underbrace{HO.C\{^{O}_{(C_{12}H_4)\urcorner NH_2}\}}_{\text{Anthranilsäure}}; CO_2 + 2KO = \underbrace{(C_{12}H_5).NH_2}_{\text{Anilin}} + 2(KO.CO_2)$$

$$\underbrace{HO.(C_{12}\{^{H_4}_{NH_2})\urcorner C_2,O_3}_{\text{Benzamidsäure}} + 2KO = \underbrace{(C_{12}H_5).NH_2}_{\text{Anilin.}} + 2(KO.CO_2)$$

Ich habe im Obigen an einer Reihe von Beispielen zu zeigen gesucht, wie leicht die Thatsachen, welche bisher mit der Radicaltheorie unvereinbar schienen und von den Gegnern derselben hauptsächlich als Argumente gegen die Existenz zusammengesetzter Radicale in den organischen Verbindungen benutzt sind, mit jener Theorie in Einklang gebracht werden können, sobald wir nur den Begriff der Unveränderlichkeit dieser Radicale fallen lassen und sie vielmehr als solche Atomcomplexe betrachten, worin gewisse Atome durch andere substituirt werden können. Ich habe ferner die Ansicht zu begründen versucht, dafs hierdurch neue secundäre Radicale entstehen, von denen viele noch ähnliche Eigenschaften, wie die primären, besitzen, dafs aber nicht alle Radicale im gleichen Maafse (z. B. Aethyl

*) And $= (C_{12}H_4)\urcorner NH_2$ (Anilid).

nicht in dem Grade wie Acetyl) zum Uebergange in secundäre Radicale geneigt sind, dafs sogar ein und dasselbe Radical je nach seiner Verbindungsweise, jene Eigenschaft in verschiedenem Grade (das Aethyl in den zusammengesetzten Aetherarten mehr als in den einfachen) besitzt. Endlich habe ich zwei Klassen organischer Radicale unterscheiden zu müssen geglaubt, die eigentlichen Wiederholungen (Analoge) des Wasserstoffs (die sog. Aetherradicale), und die gepaarten Radicale, worin jene als Paarlinge, z. B. von C_2, As, Sb, Sn etc., fungiren. — Neben diesen scheint noch eine dritte Klasse derselben zu existiren, welche durch Vereinigung des homologisirenden Kohlenwasserstoffs: $C_2 H_2$ und dem ähnlicher Verbindungen mit einfachen Stoffen, z. B. mit C_2 im Radical der Bernsteinsäure, mit Pt im Elaylplatin etc. entstehen und daher als Homologe dieser Elemente betrachtet werden können.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, ob und wie die Annahme veränderlicher, chlorhaltiger Radicale mit der electrochemischen Theorie in Einklang zu bringen sey. Nach dieser Theorie ist die Natur einer chemischen Verbindung von der Natur ihrer Bestandtheile abhängig und daher die Substitution des positiven Wasserstoffs durch das negative Chlor unmöglich. Vor Allem scheint mir hier sorgfältig geprüft werden zu müssen, ob der durch Chlor vertretbare Wasserstoff wirklich den electropositiven Bestandtheil der Radicale ausmacht, und ob das für Wasserstoff functionirende Chlor die negativen Eigenschaften beibehält, welche ihm gewöhnlich zuerkannt werden.

In den einfachen, unorganischen Verbindungen ist es meistens leicht, zu bestimmen, welches Element den positiven und welches den negativen Bestandtheil ausmacht, bei den zusammengesetzteren organischen Verbindungen hat die Entscheidung dieser Frage viel gröfsere Schwierigkeiten. — Berzelius hat bekannter Maafsen an dem Grundsatz festgehalten „dafs die Anwendung dessen, was über die Verbindungsweise der Grund-

stoffe in der unorganischen Natur bekannt ist und noch bekannt werden wird, zur Beurtheilung ihrer Verbindungen in der organischen Natur der Leitfaden ist, durch welchen wir hoffen können, zu richtigen und mit einander übereinstimmenden Vorstellungen von den Zusammensetzungsarten derjenigen Körper zu gelangen, welche unter dem Einflusse des Lebensprocesses hervorgebracht werden, so wie auch derjenigen, welche durch die Verwandlungen dieser Körper auf chemischem Wege entstehen.“ Dieses Princip führte zu der Hypothese, dafs in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale enthalten seyn müfsten, welche darin ähnliche Functionen ausüben, wie die einfachen Radicale der unorganischen Natur, und dafs in einem solchen Atomcomplex, welcher die Rolle eines einfachen Radicals übernimmt, gleich wie in diesem, electropositive Eigenschaften vorherrschen, wodurch die Vereinigung mit den negativen Elementen zu Stande kommt, aber es bietet uns begreiflicher Weise keinen weiteren Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Frage, welche electrochemische Eigenschaften die jene Atomgruppen zusammensetzenden Elemente in diesen Verbindungen besitzen, da sich hierfür in der unorganischen Chemie keine Analogie findet.

Wir müssen uns daher vorerst damit begnügen, an der Ueberzeugung festzuhalten, dafs, wie es die electrochemische Theorie verlangt, in den die organischen Radicale constituirenden Elementen bei ihrer Vereinigung electrische Gegensätze vorhanden waren und es der Zukunft überlassen, durch andere Mittel auszufinden, welches der positive und welches der negative Bestandtheil ist. Selbst in dem einfachsten und einzigen Falle, wo wir zwei Elemente, Kohlenstoff und Stickstoff, direct zu einem organischen Radical sich vereinigen sehen, sind wir völlig aufser Stande, mit einiger Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, welchen von beiden das Cyan seine vorherrschend negativen Eigenschaften verdankt, und ob darin der Stickstoff oder

Kohlenstoff den positiven (resp. negativen) Bestandtheil ausmacht. Noch viel schwieriger wird die künftige Lösung dieser Fragen bei den aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicalen, welche unter viel complicirteren Verhältnissen entstehen und sich nicht, wie jenes, unmittelbar aus ihren Elementen zusammensetzen lassen.

In dieser Verlegenheit bieten die Substitutionserscheinungen einen geeigneten Anhaltspunkt dar, um wenigstens der Vermuthung Wahrscheinlichkeit zu geben, dafs der Wasserstoff, z. B. des Acetyls, andere electrochemische Capacitäten besitzt, als der im Wasser oder der Chlorwasserstoffsäure enthaltene. Gleichfalls darf mit Recht bezweifelt werden, dafs das im Acetyl oder Anilin für Wasserstoff eintretende Chlor die stark electronegativen Eigenschaften mitbringt, welche wir ihm in seinen unorganischen Verbindungen zuerkennen. Es kann überhaupt kein Zweifel mehr darüber seyn, dafs in den einfachen Stoffen, unter gewissen Verhältnissen, und oft durch scheinbar unbedeutende Ursachen, die Richtung der im sogenannten normalen Zustande ihnen eigenthümlichen Verwandtschaftskräfte sich ändert, dafs sie also einen von dem gewöhnlichen verschiedenen electrochemischen Charakter annehmen. Der beim Erhitzen des Phosphors auf 240° C. entstehende rothe amorphe Phosphor ist zwar noch derselbe Stoff, aber hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften ein ganz verschiedener Körper. Das durch seine Verwandtschaft zum Sauerstoff nach den Alkalimetallen ausgezeichnetste Element hat merkwürdiger Weise nach dem Erhitzen auf eine bestimmte Temperatur keine Spur mehr von dieser Affinität. Der rothe Phosphor unterscheidet sich von dem normalen durch seine physikalischen Eigenschaften und durch die veränderte Richtung seiner Verwandtschaftskräfte so vollkommen, dafs man ihn, wäre seine Relation zum farblosen Phosphor unbekannt, unbedingt als ein neues Element ansprechen würde.

Nach solchen Erfahrungen scheint mir die Annahme durchaus ihre Berechtigung zu haben, dafs auch der Wasserstoff in den organischen Verbindungen in einem Zustande existiren *könne*, wo er von dem gewöhnlichen electropositiven Elemente abweichende Eigenschaften besitzt. Zeigt sich doch schon das freie Wasserstoffgas hinsichtlich der Stärke seiner Affinitäten sehr verschieden von dem im Status nascens befindlichen. Ich halte es in gleicher Weise für nicht unwahrscheinlich, dafs das in den zusammengesetzten Radicalen an die Stelle des Wasserstoffs eintretende Chlor bei diesem Acte der Substitution einen von seinen normalen verschiedenen, weniger negativen Charakter annimmt. Nicht der positive Wasserstoff und das negative Chlor, Brom etc. würden demnach sich einander substituiren, sondern Körper, die in ihren electrochemischen Eigenschaften vielleicht nicht weiter von einander abstehen, als etwa Sauerstoff und Schwefel.

Diese Vorstellungsweise hat augenscheinlich noch ihre grofsen Mängel, allein sie zeigt wenigstens, dafs es nicht unmöglich ist, die räthselhaften Substitutionserscheinungen mit der Radicaltheorie in Einklang zu bringen. „Eine gute Theorie", sagt Hofmann *) sehr treffend, „ist mehr als der zeitliche Ausdruck für den Stand der Wissenschaft, in welcher sämmtliche bis zum Augenblicke ihres Auftauchens erworbene Thatsachen unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zusammengefafst sind. Sie darf nicht, wie die ephemere Hypothese, vor dem Licht späterer Entdeckungen erbleichen, sondern mufs, mit dem Wachsthum der Wissenschaft sich erweiternd, die bekannten Thatsachen noch immer richtig darstellen, obwohl nothgedrungen in einen allgemeineren Ausdruck umgeformt."

Wer wollte bezweifeln, dafs die Radicaltheorie einer solchen Erweiterung fähig sey? Lassen wir blofs die bisherige Vor-

*) Diese Annalen Bd. LXXIV, S. 123.

stellung von der Unveränderlichkeit der organischen Radicale fallen, so bietet die Erklärung der Substitutionserscheinungen keine Schwierigkeiten mehr dar. Es wäre unverantwortlich, wollte man sich von einem einzigen, schwer zu erklärenden Factum bestimmen lassen, ohne Weiteres eine Theorie über Bord zu werfen, welche uns auf dem schwierigen Gebiete der organischen Chemie so lange als zuverlässige Führerin gedient hat und uns am sichersten vor den Irrthümern einer Laurent-Gerhardt'schen Gesetzsammlung bewahrt, — falls man nicht etwas Besseres an die Stelle zu setzen vermag. Dieselbe hat bereits die Metalepsie und Typentheorie, von denen gegenwärtig in den Arbeiten der französischen Chemiker kaum noch die Rede ist, überlebt; auch die Kerntheorie nebst der geistreichen Erfindung der paaren Atomzahl werden eben so schnell vom Schauplatz abtreten; denn die Chemie ist in der That etwas Besseres, als ein blofses Rechenexempel, wozu Laurent und Gerhardt diese Wissenschaft zu machen versuchen.

Durch die Begründung der Hypothese, dafs innerhalb der zusammengesetzten Radicale Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor, Untersalpetersäure etc. Statt finden, ist zugleich die andere Frage erledigt, ob Sauerstoff den Bestandtheil eines Radicals ausmachen könne. Bei der Nitrobenzoësäure und Nitrophenylsäure ist es leicht, sich über die Form, in welcher der Sauerstoff in den Radicalen derselben enthalten ist, Rechenschaft zu geben; in vielen anderen Fällen, wie beim Anisyl, Salicyl (s. S. 63) sind wir dazu noch nicht im Stande, und müssen uns daher vorerst mit der Feststellung der blofsen Thatsache begnügen. Wahrscheinlich sind dieselben ebenfalls secundäre Radicale, welche sich bis jetzt auf die primären nicht haben zurückführen lassen.

Seitdem es Frankland geglückt ist, die Aetherradicale, Aethyl und Amyl aus ihren Verbindungen abzuscheiden, denen sich die durch Electrolyse der Essigsäure und Valeriansäure

erhaltenen Radicale, Methyl und Valyl anschliefsen, haben sich verschiedene Meinungen über die Natur dieser Kohlenwasserstoffe geltend gemacht und, wie es scheint, ist die Ansicht, dafs dieselben nicht die wirklichen Radicale, sondern isomerische Modificationen derselben seyen, gegenwärtig die verbreitetste geworden. Nach Laurent und Gerhardt besitzen sie ein doppelt so hohes Atomgewicht, als Frankland und ich ihnen beigelegt haben, weil die Formeln : $C_2 H_3$, $C_4 H_5$ etc. ihrem Gesetz der paaren Atomzahl widerstreiten. Ich bekenne, dafs ich nicht im Stande bin, ihnen auf diesem Wege der Argumentation zu folgen. Gröfsere Beachtung verdient der Umstand, dafs keins jener Radicale sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Schwefel etc. zu einfachen Aetherarten wieder vereinigt. Man hat diesem Umstande um so mehr Gewicht beigelegt, als andere Radicale, namentlich das Kakodyl, mit den genannten Metalloiden so leicht Verbindungen eingehen, und hat damit die Ansicht zu begründen versucht, dafs jene indifferenten Kohlenwasserstoffe nicht die wahren, in den Aetherarten enthaltenen Radicale seyen.

Es ist ein ziemlich allgemeines, aber gewifs unbegründetes Vorurtheil, dafs die organischen Radicale im freien Zustande mit starken Verwandtschaftskräften begabt seyn müfsten. Besonders von den Aetherradicalen haben Viele erwartet, dafs ihre Eigenschaften denen des Kaliums nicht fern stehen würden. Offenbar hat dieses Vorurtheil seinen Ursprung darin, dafs die Aetherradicale aus ihren Verbindungen bisher so schwierig zu isoliren waren. Diefs ist aber gegenwärtig auf dem einfachsten Wege gelungen, und da wider Erwarten das Methyl, Aethyl, Amyl etc. in ihrem Vereinigungsbestreben sich von dem Kalium, wie vom Kakodyl weit entfernen, so ist man nur zu geneigt, ihr indifferentes Verhalten als den sichersten Beweis anzusehen, dafs sie nicht die Aetherradicale seyen. Man vergifst dabei, dafs auch der Wasserstoff und Platin zu den Radicalen gehören und dafs dieselben im freien Zustande ohne Vermittelung eines andern

Agens sich direct eben so wenig mit Sauerstoff, Chlor etc. verbinden. Nichts berechtigt uns, die Aetherradicale dem Kalium an die Seite zu stellen, dagegen scheint es mir durchaus naturgemäfs zu seyn, dafs man sie mit dem Wasserstoff vergleicht, als dessen Wiederholungen wir sie anzusehen haben. In der That weichen sie in ihren Eigenschaften von diesem nicht weiter ab, als es eben ihre complicirtere Zusammensetzung mit sich bringt. Wasserstoff und Methyl besitzen beide unter den gewöhnlichen Verhältnissen keine Verwandtschaft zum Sauerstoff, Jod, Schwefel etc.; im Dunkeln mit Chlorgas gemengt, bleiben beide unverändert, erst unter Mitwirkung des Lichtes tritt Vereinigung ein. Dafs aber dabei aus dem Methyl nach Analogie des Wasserstoffs nicht Chlormethyl entsteht, darf eben so wenig befremden, als dafs beim Entzünden einer Mischung von Méthylgas und Sauerstoff nicht Methyloxyd, sondern Wasser etc. gebildet wird. Begreiflicher Weise machen sich hier die stärkeren Verwandtschaften des Sauerstoffs, wie des Chlors zu den Bestandtheilen des Methyls geltend, wie diefs im gleichen Maafse der Fall ist, wenn man Kakodyl mit freiem Sauerstoff oder Chlor zusammenbringt.

Der Mangel der Aetherradicale an starken Verwandtschaftskräften scheint mir demnach durchaus kein Grund zu seyn, sie aus der Reihe der Radicale auszuweisen, man müfste sonst auch den Wasserstoff nicht für ein Radical gelten lassen wollen. Dafs endlich das Kakodyl, Zinkäthyl, Stibäthyl und, wie man mit ziemlicher Bestimmtheit voraussagen kann, auch das Acetyl, dessen niedere Oxydationsstufe, das Aldehyd, noch so starke Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, in ihrem Vereinigungsbestreben den Alkalimetallen viel näher stehen, kann für die Aetherradicale nicht maafsgebend seyn, da diese eine von jenen gepaarten Radicalen durchaus verschiedene Constitution besitzen.

Die mehrfach getheilte Ansicht, dafs das Methyl, Aethyl, Valyl, Amyl und Capryl im abgeschiedenen Zustande ein doppelt

so hohes Atomgewicht besitzen, als ihnen vorhin beigelegt ist, dafs also ihre Zusammensetzung durch die empirischen Formeln : $C_4 H_6$ (Methyl), $C_8 H_{10}$ (Aethyl), $C_{10} H_{12}$ (Valyl), $C_{20} H_{22}$ (Amyl), $C_{24} H_{26}$ (Capryl) auszudrücken sey, findet ihre Hauptstütze in dem Umstande, auf welchen Hofmann zuerst aufmerksam gemacht hat, dafs die Siedepunkte des Valyls, Amyls und Capryls wegen der Differenz von 2 $C_2 H_2$ um je 40° auseinanderliegen, während die Siedepunktsdifferenz nur 20° betragen dürfe, wenn sie die Zusammensetzung : $C_8 H_8$, $C_{10} H_{12}$ und $C_{12} H_{12}$ haben. Diese Beobachtung scheint mir der gröfsten Beachtung werth, aber ich kann sie nicht für entscheidend halten. Hofmann selbst hat durch die Entdeckung der methylirten und äthylirten Anilinbasen Thatsachen zur Kenntnifs gebracht, welche die Annahme, dafs mit dem Eintritt von $C_2 H_2$ in organische Verbindungen die Siedetemperatur um 20° erhöht werde, ihrer allgemeinen Gültigkeit berauben. Wie bei jenen Anilinbasen die Siedepunkte für jedes Aeq. $C_2 H_2$, welches sich dem Anilin hinzufügt, fast regelmäfsig nur um 10° statt um 20° steigen, so mag in den freien Radicalen der Unterschied von $C_2 H_2$ eben so leicht auch eine Differenz der Siedetemperatur von 40° bewirken.

Uebrigens scheint mir die Frage, ob jene Kohlenwasserstoffe die wirklichen Aetherradicale oder blofs isomerische Verbindungen sind, für die Radicaltheorie ziemlich bedeutungslos zu seyn. Durch spätere Untersuchungen mögen sie sich immerhin als Verbindungen anderer Natur erweisen, die Radicaltheorie wird dadurch nicht im Geringsten gefährdet. Bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft hat aber die Annahme der Identität jener Kohlenwasserstoffe mit den in den Aetherarten hypothetisch angenommenen Radicalen unstreitig den Vorzug der gröfseren Einfachheit.

Ueber Chlorphosphorstickstoff und seine Zersetzungsproducte;

von Dr. *J. H. Gladstone* *).

Wöhler und Liebig entdeckten in ihrer Untersuchung über die Verbindungen des Phosphors und Stickstoffs einen krystallinischen Körper, der Phosphor, Stickstoff und Chlor enthielt. Die Verbindung wurde von ihren Entdeckern wenig untersucht; von einer unvollständigen Analyse leiteten sie für dieselbe die wahrscheinliche Formel : $P_2 N_2 Cl_5$ ab. Ich habe die Substanz einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen und gebe in Folgendem einen Theil meiner Resultate :

Wie ich in einer früheren Arbeit **) erwähnt, wird Chlorphosphorstickstoff stets gebildet, wenn Phosphorchlorid mit Ammoniakgas gesättigt wird. Dafs seine Bildung ganz unabhängig von dem Ammoniakgas bei gemischter Feuchtigkeit sey, zeigte ich, indem ich dasselbe durch 5 Fufs lange Röhren mit Kalihydrat gehen liefs und ganz dasselbe Resultat erhielt. Er wird auch gebildet bei blofs theilweiser Sättigung mit Ammoniak, sowie bei einem Gehalt an Phosphorchlorür im Phosphorchlorid. Dagegen entsteht keine Spur von dem Körper, wenn *blofs* Phosphorchlorür mit Ammoniakgas gesättigt wird.

Auf diese Weise dargestellt ist der Körper mit einer grofsen Menge von Salmiak und dem Chlorphosphamid Gerhardt's vermischt. Um ihn hiervon zu reinigen, wird die trockne Masse mit Aether geschüttelt, der den Chlorphosphorstickstoff löst und die anderen Substanzen zurück läfst. Die ätherische Lösung liefert beim Abdampfen Krystalle. Da indefs hierbei leicht eine Zersetzung durch Einwirkung des Chlorphosphorstickstoffs auf

*) Chem. Soc. Q. J. X, 1.

**) Chem. Soc. Q. J. II, 121.

den Aether stattfindet, so ist die folgende Reinigungsmethode vorzuziehen. Man bringt die durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorchlorid erhaltene weifse Masse in eine geräumige Retorte, füllt dieselbe bis zur Hälfte mit Wasser und erhitzt zum lebhaften Sieden. Der Chlorphosphorstickstoff schmilzt, geht an die Oberfläche der Flüssigkeit, verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen und setzt sich gereinigt in dem Halse der Retorte wieder ab.

Die Darstellung des Chlorphosphorstickstoffs auf beschriebenem Wege ist sehr zeitraubend. Liebig fand, dafs derselbe auch durch Ueberleiten der Dämpfe von Phosphorchlorid über Salmiak erhalten werden kann, den man in einem Verbrennungsrohr bis nahe zum Sublimationspunct erhitzt. Ich ziehe diese Darstellungsweise vor; fand es aber vortheilhaft, dieselbe in folgender Weise abzuändern. Ein Kolben wird zur Hälfte mit einem Gemisch von 1 Theil Phosphorchlorid und 2 Theilen trocknem Salmiak gefüllt und mittelst Röhren und durchbohrter Korke mit zwei oder mehreren Vorlagen verbunden. Die erste Vorlage läfst man trocken und hält sie kühl; in der letzten schlägt man Wasser vor. Der Kolben mit dem Gemisch wird dann erhitzt, entweder mit Spiritusflamme oder Kohlenfeuer. Sowie das Phosphorchlorid in Dampfform verwandelt wird, wirkt es auf den Salmiak; die Masse wird erst roth, dann hell braun, ist zuletzt ganz frei von löslichem Chlorid und setzt sich an den kälteren Theilen des Gefäfses ab. Der Chlorphosphorstickstoff sublimirt. In der ersten Vorlage schlägt sich eine klare Flüssigkeit nieder mit einer geringen Menge eines weifsen Pulvers; in dem letzten Gefäfs wird durch das Wasser die gebildete Salzsäure absorbirt, sowie etwas Chlorphosphorstickstoff abgesetzt, der durch die Dämpfe der letzteren mitgerissen wurde. Der so erhaltene Chlorphosphorstickstoff wird von den beigemischten Substanzen nach einer von den oben beschriebenen Methoden gereinigt.

Die Flüssigkeit in der ersten Vorlage ist in der Hauptmasse Phosphoroxychlorid, das mit salzsaurem Gas gesättigt ist und wechselnde Mengen von Chlorphosphorstickstoff enthält. Die Bildung dieses Phosphoroxychlorids mufs als zufällig betrachtet werden und rührt theils von dem Zutritt der Luft bei der Bereitung des Phosphorchlorids, theils von Feuchtigkeit her, die in dem Salmiak enthalten war.

Die Menge von Chlorphosphorstickstoff, die man nach den beschriebenen Methoden erhält, beträgt nur einen geringen Theil von dem angewandten Phosphorchlorid, ich glaube nicht mehr, als 6 pC. circa.

Der Chlorphosphorstickstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester, krystallinischer Körper. Er schmilzt bei ungefähr 110° C. zu einer klaren Flüssigkeit, die bei ungefähr 240° zu sieden beginnt. Die Form der durch Sublimation erhaltenen Krystalle ist die eines rhombischen Prismas, dessen spitzer Winkel 48—49° mifst und zuweilen grad abgestumpft ist. Bei den durch Krystallisation aus Alkohol oder Aether und Alkohol erhaltenen Krystallen ist diese Abstumpfung der scharfen Kanten gewöhnlich.

Das specifische Gewicht des krystallisirten Chlorphosphorstickstoffs ist etwas gröfser, als das des Wassers; dagegen ist das des geschmolzenen etwas geringer. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er wenig flüchtig; beim Erhitzen verbreitet er dichte Dämpfe von eigenthümlichem, einigermafsen angenehmem Geruch. Die alkoholische Lösung besitzt einen bitteren Geschmack. In Wasser ist die Verbindung vollkommen unlöslich und wird nicht davon benetzt. Sie ist dagegen löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Terpentinöl und in reichem Maafse in Aether.

Liebig und Wöhler fanden, dafs wässerige Lösungen von Säuren oder Basen nicht die geringste Wirkung auf den Chlorphosphorstickstoff ausüben und dafs derselbe selbst durch Schmelzen mit Kalihydrat keine Zersetzung erleidet. Ich habe

indefs gefunden, dafs die Verbindung keineswegs beständig gegen diese Agentien ist, wenn man dieselben auf Auflösungen derselben wirken läfst. Durch alkoholische Lösungen von Kali, Natron oder Ammoniak wird sie zersetzt; es bilden sich Chlormetalle und andere Salze der angewandten Basen. Selbst neutrale Metallsalze bewirken in alkoholischer Lösung Zersetzung; salpetersaures Silberoxyd giebt augenblicklich einen Niederschlag von Chlorsilber.

Die krystallisirte Verbindung läfst sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff- oder Schwefelwasserstoffgas unverändert sublimiren. Jod wirkt nicht darauf. Von kräftigen Oxydationsmitteln wird sie unter Bildung von Phosphorsäure zersetzt. Leitet man die Dämpfe derselben bei Rothglühhitze über chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd, so bildet sich zugleich salpetrige Säure. Rauchende Salpetersäure bewirkt nur beim Erwärmen eine Oxydation. Wie schon Wöhler und Liebig bemerkten, bewirken viele Metalle in höherer Temperatur eine Zersetzung des Chlorphosphorstickstoffs. Erhitzt man ihn in einem Rohr mit metallischem Silber, so bildet sich Chlorsilber, zugleich mit einem anderen, in Salpetersäure und Ammoniak unlöslichen Körper, während eine in Wasser lösliche, chlorhaltige Verbindung sublimirt. Stellt man in eine Lösung von Chlorphosphorstickstoff in Aether ein Stück blankes Silber, so überzieht es sich bald mit einer Kruste von Chlorsilber und dem oben erwähnten Salz; nach einigen Wochen ist vollständige Zersetzung eingetreten und die ätherische Lösung besitzt nun eine saure Reaction. Aehnlich wirkt Kalium.

Da der Chlorphosphorstickstoff aus Phosphorchlorid und Ammoniak bei vollkommenem Ausschlufs von Luft und Feuchtigkeit erhalten werden kann, so ist klar, dafs derselbe keinen Sauerstoff enthalten kann. Von der Abwesenheit von Wasserstoff überzeugte ich mich durch eine Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, wobei nur Spuren von Wasser erhalten wurden.

Wöhler und Liebig analysirten den Chlorphosphorstickstoff, indem sie ihn in einem Verbrennungsrohr mit metallischem Eisen erhitzten, den entweichenden Stickstoff als Gas bestimmten und das Chlor aus dem in dem Rohr bleibenden Eisenchlorid als Chlorsilber fällten. Der Phosphor wurde nicht bestimmt.

Ihre Resultate waren :

Stickstoff	11,2 pC.	10,1 pC.
Chlor	58,3 „	—

Von diesen Zahlen leiteten sie die Formel $P_3 N_2 Cl_5$ ab. Ich habe die Substanz nach verschiedenen Methoden analysirt.

1) 0,5225 Grm. der krystallisirten Substanz wurden in Alkohol gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die Abscheidung des Chlorsilbers dauerte einige Tage. Es wurden 1,246 Grm. erhalten.

2) 0,457 Grm. wurden durch eine alkoholische Lösung von Ammoniak zersetzt. Nach Verdampfung zur Trockne und Wiederauflösung in Wasser wurden 1,0845 Grm. Chlorsilber erhalten.

3) 0,1942 Grm. wurden durch eine alkoholische Lösung von Kali zersetzt. Die Masse wurde zur Trockne verdampft und mit frischem Kalihydrat in einem Rohr bis zum Rothglühen erhitzt. Das gebildete Ammoniakgas wurde in einem Salzsäureapparat aufgefangen und lieferte 0,327 Grm. Platindoppelsalz. Die geschmolzene Masse wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst und lieferte 0,4647 Grm. Chlorsilber und 0,116 Grm. Phosphorsäure in der Form von phosphorsaurem Baryt.

4) 0,2655 Grm. wurden ganz auf dieselbe Weise analysirt, nur dafs die Schmelzung mit Kali in einem kurzen Silberröhrchen vorgenommen wurde, welches sich in die Verbrennungsröhre einschieben liefs. Es wurden 0,39 Grm. Platindoppelsalz und 0,1552 Grm. Phosphorsäure erhalten.

4) 0,4375 Grm. wurden in einem Gefäfs mit rauchender Salpetersäure gekocht, mit der Vorsicht, dafs die sich unzersetzt

verflüchtigende Substanz wieder zurückfloſs. Es wurden 0,2615 Grm. Phosphorsäure erhalten.

6) 0,2357 Grm. wurden in Alkohol und Aether gelöst und mit Salpetersäure unter denselben Vorsichtsmaſsregeln gekocht. Es erfolgte eine heftige Einwirkung. Der Alkohol und die Salpetersäure wurden so oft ersetzt, bis anzunehmen war, daſs die Oxydation vollständig sey. Die Lösung gab 0,1595 Grm. Phosphorsäure.

7) 0,232 Grm. wurden in Dampfform über glühendes Kupferoxyd geleitet. Die zurückbleibende Masse wurde in Salzsäure gelöst und die Phosphorsäure aus stark ammoniakalischer Lösung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Der in Salzsäure unlösliche Theil wurde dann mit starker Salpetersäure digerirt und die auf diese Weise gebildete Phosphorsäure wie vorhin gefällt. Die Gesammtmenge der erhaltenen pyrophosphorsauren Magnesia betrug 0,2605 Grm.

Diese Resultate geben, übereinstimmend mit der Formel von Liebig und Wöhler, in 100 Theilen:

		gefunden					
berechnet	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
P_3 31,84	„	„	26,52	25,99	26,55	30,08	31,69
N_3 9,29	„	„	10,55	9,19	„	„	„
Cl_3 58,87	58,83	58,53	59,02	„	„	„	„
100,00.							

Es ist oben erwähnt worden, daſs der Chlorphosphorstickstoff durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Kali oder Ammoniak augenblicklich zersetzt wird. Wird eine so erhaltene Lösung zur Trockne verdampft und wieder in Wasser gelöst, so giebt sie nach genauer Neutralisation keinen Niederschlag mit den meisten Metallsalzen, ein Beweis, daſs sie keine Phosphorsäure enthält. Wird indeſs die neutrale oder starksaure Lösung mit einem Eisenoxydsalz gekocht, so erhält man einen weiſsen, flockigen Niederschlag, der das Aussehen von gewöhnlichem phosphorsaurem Eisenoxyd hat, sich von diesem aber

dadurch unterscheidet, dafs er unlöslich in verdünnten Säuren und vollkommen löslich in Ammoniak ist. Behandelt man das Eisensalz mit einer Lösung von Kali, so wird es augenblicklich zersetzt; das Eisenoxyd wird abgeschieden, während sich das Kalisalz der neuen Säure bildet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entweicht Ammoniak; die geschmolzene Masse in Säure gelöst, giebt auf Zusatz von Ammoniak gewöhnlich phosphorsaures Eisenoxyd.

Obgleich das Salz nicht krystallisirt, so gewährt doch seine Bildung in saurer Lösung eine ziemliche Garantie für seine Reinheit. Die Analyse wurde in folgender Weise ausgeführt:

1) 0,2735 Grm. bei 100° C. getrocknetes Salz wurden in dem oben beschriebenen Silber- und Glasrohr geschmolzen und das sich entwickelnde Gas in einem Will'schen Salzsäureapparat aufgefangen. Es wurden 0,248 Grm. Platindoppelsalz erhalten. Die geschmolzene Masse wurde in Wasser gelöst, das Eisenoxyd abfiltrirt und im Filtrat die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt. Das abfiltrirte Eisenoxyd wurde nochmals mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen, um jede Spur von Phosphorsäure davon zu trennen und als Eisenoxyd bestimmt. Es betrug 0,0943 Grm. Die pyrophosphorsaure Magnesia wog im Ganzen 0,2423 Grm.

2) 0,215 Grm. bei 70° C. getrocknetes Salz, die bei 120° C. noch um 0,010 Grm. abnahmen, verloren, in einem Glasrohr für sich erhitzt, 0,0405 Grm., wovon 0,0145 Grm. durch Kalihydrat absorbirt wurden. Die im Rohr bleibende Masse lieferte durch Schmelzen mit Kalihydrat und Auffangen des Ammoniaks im Salzsäure-Apparat 0,0215 Grm. Platinsalz. Die Phosphorsäure wurde nach der von Rose angegebenen Methode mittelst Salpetersäure und Quecksilber bestimmt. Es wurden 0,0695 Grm. Eisenoxyd und 0,179 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten.

3) 0,254 Grm., im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet,

nahmen bei 120—130° C. 0,0118 Grm. ab und verloren beim Erhitzen 0,0475 Grm., wovon durch Kalihydrat 0,029 Grm. absorbirt wurden. Das entwickelte Ammoniak gab 0,110 Grm. Platinsalz. Der Rückstand wurde im Silberrohr geschmolzen und lieferte 0,022 Grm. Chlorammonium und 0,0835 Grm. Eisenoxyd.

4) 0,2112 Grm., bei 160° C. getrocknet, gaben, in derselben Weise analysirt, 0,025 Grm. Wasser, 0,0755 Grm. Platinsalz, 0,071 Grm. Eisenoxyd und 0,133 Grm. Phosphorsäure.

In der folgenden procentischen Zusammenstellung ist die bei 100° C. getrocknete Substanz als Basis angenommen worden. Die Resultate entsprechen genügend der Formel:

$$Fe_2 O_3, P_2 NO_5 + 4 HO.$$

		gefunden			
	berechnet	I.	II.	III.	IV.
Eisenoxyd	34,19	34,48	33,90	34,47	33,62
Phosphor	27,35	25,05	25,07	„	27,93
Stickstoff	5,98	5,67	„	5,24	„
Wasserstoff	1,71	„	„	1,94	1,81
Sauerstoff	30,77	„	„	„	„

Berechnet man die in 2 und 3 gefundenen Werthe auf die bei 70° C. oder im Vacuum getrocknete Substanz, so erhält man Zahlen, die der Formel: $Fe_2 O_3, P_2 NO_5 + 5 HO$ entsprechen.

	gefunden		
	I.	II.	berechnet
Eisenoxyd	32,33	32,87	32,92
Phosphor	23,92	„	26,34
Stickstoff	„	5,00	5,76
Wasserstoff	„	2,36	2,06
Sauerstoff	„	„	32,92.

Als was diese 5 Aequivalent Wasser zu betrachten sind, weifs ich nicht. Mit den kräftigsten Mikroscopen habe ich keine krystallinische Beschaffenheit wahrnehmen können.

Es ist bereits erwähnt worden, dafs das Eisensalz in Ammoniak vollkommen löslich ist. Die Lösung besitzt eine rothe

Farbe und läfst das Salz auf Zusatz von Säure wieder unverändert fallen. Dampft man die ammoniakalische Lösung zur Trockne, so löst sich nur ein Theil in Wasser wieder auf; es bleiben glimmerartige Blättchen von rother Farbe zurück, die in der Hauptmasse Eisenoxyd zu seyn scheinen.

Aehnlich wie das Eisensalz lassen sich Verbindungen mit andern Basen erhalten.

Thonerdesalz. Zu einer durch Ammoniak und Alkohol auf oben beschriebene Weise zersetzten Lösung von Chlorphosphorstickstoff wurde, nachdem sie vorher schwach sauer gemacht, eine Lösung von Alaun gesetzt. Die Mischung blieb klar und liefs erst beim Kochen einen weifsen, flockigen Niederschlag fallen. Derselbe zeigte ein dem Eisensalz ganz analoges Verhalten.

Kupferoxydsalz. Dasselbe wird auf ganz gleiche Weise aus dem Ammoniaksalz mittelst schwefelsaurem Kupferoxyd als hellblauer Niederschlag erhalten. — Wird das Salz für sich erhitzt, so schmilzt es, bläht sich auf, wird schwarz, dann heller und entläfst hierbei dieselben Producte, wie die vorhergehenden Salze. Durch kalte Kalilauge wird es vollkommen zersetzt.

Die Analyse wurde ganz wie beim Eisensalz gemacht. 0,2923 Grm., bei 100° C. getrocknet, gaben 0,030 Grm. Wasser und 0,0172 Grm. Platinsalz; Verlust im Ganzen 0,0468 Grm. Durch Schmelzen des Rückstandes mit Kalihydrat wurden 0,011 Grm. Chlorammonium erhalten. Das Kupferoxyd wurde von der Phosphorsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali getrennt. Es wog 0,124 Grm.

Diese Zahlen stimmen genügend mit der Formel:

$$3\,CuO,\,P_2\,NO_5 + 5\,HO.$$

	berechnet		gefunden
Kupferoxyd	119	42,20	42,42
Phosphor	64	22,70	»
Stickstoff	14	4,96	4,72
Wasserstoff	5	1,77	1,94
Sauerstoff	80	28,37	»
	282	100,00.	

Silbersalz. Setzt man zu der durch Behandlung mit Ammoniak und Alkohol aus dem Chlorphosphorstickstoff erhaltenen Lösung einen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man einen dicken Niederschlag, der gröfstentheils aus Chlorsilber besteht. Filtrirt man diesen ab und kocht das Filtrat, so erhält man einen schweren, weifsen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein graues Pulver darstellt und sich am Licht wenig verändert. Wird das Salz für sich erhitzt, so schmilzt es, schwillt bedeutend auf und entläfst die gewöhnlichen Gase. Die zurückbleibende Masse, anfänglich schwarz, nimmt zuletzt eine grüne Farbe an.

Zur Analyse wurde eine auf einem anderen Wege dargestellte Substanz genommen. Eine Quantität Eisensalz wurde mit Kali zersetzt und aus dem so erhaltenen Kalisalz nach gehöriger Neutralisation mit Salpetersäure das Silbersalz wie vorhin gefällt. Das Salz wurde auf ähnliche Weise, wie die vorhergehenden analysirt. Es wurde bei 160° C. getrocknet, schien aber zwischen 80 und 160° C. nicht mehr an Gewicht abzunehmen.

1) 0,1385 Grm. verloren, für sich erhitzt, 0,005 Grm. und gaben 0,0018 Grm. Wasser und 0,0225 Grm. Platinsalz. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wurden noch 0,025 Grm. Platinsalz erhalten. Die alkalische Masse lieferte mit Salzsäure 0,1075 Grm. Chlorsilber; die Phosphorsäure, mittelst Baryt bestimmt, betrug 0,0429 Grm.

2) 0,394 Grm. von einer anderen Darstellung gaben, durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure, 0,333 Grm. Chlorsilber.

Abgesehen von dem Wassergehalt stimmen die gefundenen Zahlen am besten mit der Formel : 3 AgO, $P_2 NO_5$ + 5 HO, die der des Eisensalzes entspricht. Es mufs hierbei berücksichtigt werden, dafs die wechselnden Mengen von einem weifsen Sublimat beim Erhitzen der Salze für sich gröfsere oder geringere Fehler bei der Bestimmung des Wasserstoffs verursachen müssen.

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Silberoxyd	348,9	68,16	67,15	68,39
Phosphor	64	12,50	13,79	„
Stickstoff	14	2,73	2,17	„
Wasserstoff	5	0,98	0,36	„
Sauerstoff	80	15,63	„	„
	511,9	100,00.		

Auf gleiche Weise, wie das Silbersalz, lassen sich die Blei- und Quecksilberverbindungen erhalten. Dieselben verhalten sich beim Erhitzen ähnlich wie jenes *Barytsalz*. — Dasselbe kann aus dem auf oft erwähnte Weise dargestellten rohen Ammoniaksalz nicht unmittelbar rein dargestellt werden; läfst sich aber leicht erhalten, indem man das Eisensalz mit Kali zersetzt und das erhaltene Kalisalz nach Neutralisation mit einer Säure mit einem Barytsalz fällt. Der weifse Niederschlag giebt beim Erhitzen für sich dieselben Producte, wie die vorhergehenden Salze.

Die Analyse wurde in der gewöhnlichen Weise ausgeführt.

1) 0,2195 Grm. Salz, aus schwach saurer Lösung präcipitirt und bei 150° C. getrocknet, verloren beim Erhitzen 0,0135 Grm.; gaben 0,0045 Grm. Wasser und 0,096 Grm. Platinsalz. Durch Schmelzen mit Kali wurden 0,020 Grm. Platinsalz erhalten. Die Menge des schwefelsauren Baryts betrug 0,224 Grm.; die der phosphorsauren Magnesia 0,0815 Grm.

Diese Zahlen stimmen am besten mit der Formel :

$3\,BaO,\,P_2\,NO_5 + 2\,HO.$

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Baryt	230	62,84	66,92	62,45
Phosphor	64	17,49	17,63	15,47
Stickstoff	14	3,82	2,55	2,62
Wasserstoff	2	0,55	0,64	0,63
Sauerstoff	56	15,30	»	»
	366	100,00.		

Das Salz in 1) scheint unrein gewesen zu seyn.

Bei Betrachtung der vorhergehenden Analysen wird man bemerken, dafs der Stickstoffgehalt stets zu niedrig ausgefallen ist; in einigen Fällen sehr beträchtlich. Ich glaube, dafs diefs einer unvollständigen Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak bei dem Schmelzen mit Kalihydrat, sowie der Schwierigkeit zuzuschreiben ist, das Ammoniak vollständig aufzufangen.

Auf gleiche Weise, wie die vorhergehenden Salze, habe ich Verbindungen der Säure mit Chromoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Zinnoxyd, Strontian, Kalk und Magnesia dargestellt. Sie stellen alle flockige Niederschläge dar, mit Ausnahme des Kobaltsalzes von weifser Farbe. Mit den Oxyden des Platins, Golds und Antimons liefsen sich in derselben Weise keine Verbindungen erhalten.

Kalisalz. Um dieses Salz rein zu erhalten, wurde eine Quantität Eisensalz mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge reinem kaustischem Kali behandelt. Die vom überschüssigen Eisensalz und dem gebildeten Eisenoxyd abfiltrirte neutrale Lösung lieferte beim Verdampfen im Vacuum über Schwefelsäure eine grünliche, gummiartige Masse, die an feuchter Luft zerflofs, in Alkohol aber unlöslich war. Eine Kalibestimmung mittelst Platinchlorid in salzsaurer Lösung lieferte auf 0,1243 Grm. im Vacuum getrocknete Substanz 0,272 Grm. Kaliumplatinchlorid. Diefs entspricht 42,35 pC. Kali; die Formel: $3\,KO,\,P_2\,NO_5 + 5\,HO$ verlangt 46,49 pC. Kali.

Ammoniaksalz. Zersetzt man das Bleisalz der Säure mit verdünntem Ammoniak und verdampft das Filtrat im Vacuum über Schwefelsäure, so erhält man die Ammoniakverbindung als eine zähe, vollkommen amorphe Masse. Das Salz löst sich sowohl in Wasser als in Alkohol mit Leichtigkeit.

Freie Säure. Ich versuchte zunächst die Säure durch Zersetzung des Kupfersalzes mittelst Schwefelwasserstoff zu erhalten. Es zeigte sich aber, dafs die in Freiheit gesetzte Säure nach kurzer Zeit eine Zersetzung erlitt. Dagegen erhielt ich durch Behandlung des Silbersalzes mit verdünnter Salzsäure eine Säure, mit der mit Leichtigkeit das charakteristische Eisensalz wieder dargestellt werden konnte. Die Lösung wurde anfangs über freiem Feuer, zuletzt unter der Luftpumpe abgedampft. Es wurde hierbei die Bildung von einigen Krystallen bemerkt, die indefs wieder verschwanden, ehe die Masse trocken wurde. Die zurückbleibende halbfeste, nicht krystallinische Substanz war die Säure. Dieselbe zerfliefst an feuchter Luft, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, röthet blaues Lackmuspapier und besitzt einen angenehmen sauren Geschmack. Sie erträgt eine hohe Temperatur ohne Zersetzung; beim Erhitzen auf Platinblech über einer Spirituslampe schmilzt sie, schwärzt sich und stöfst Dämpfe aus. Es lassen sich aus der Säure die in Vorhergehendem beschriebenen Salze wieder darstellen; mit Ammoniak übersättigt erhält man auf Zusatz einer geringen Menge von schwefelsaurem Eisenoxyd eine vollkommen klare rothe Lösung. Ich halte diefs für die charakteristischste und einfachste Probe auf die Säure.

Es scheint nach Vorhergehendem, dafs wir es mit einer eigenthümlichen Säure zu thun haben, die der Phosphorsäure sowohl in ihrem dreibasischen Charakter, als in vielen chemischen und physikalischen Eigenschaften ihrer Salze ähnlich ist, sich aber von derselben in der Zusammensetzung durch einen Mehrgehalt von einem Aequivalent Phosphor und Stickstoff unter-

scheidet. Ohne irgend eine theoretische Betrachtung damit zu verbinden, gebe ich der Säure den Namen Stickstoffphosphorsäure.

Zum Vergleich lasse ich eine Zusammenstellung sämmtlicher analysirten Salze folgen :

Salze		getrocknet bei	Zusammensetzung
Stickstoffphosphors.	Eisenoxyd	100° C.	$Fe_2O_3, P_2NO_5, 5HO$
„	„	100—160°C.	$Fe_2O_3, P_2NO_5, 4HO$
„	Kupferoxyd	100° C.	$3CuO, P_2NO_5, 5HO$
„	Silberoxyd	100—160°C.	$3AgO, P_2NO_5, 5HO$
„	Baryumoxyd	150° C.	$3BaO, P_2NO_5, 2HO$
„	Kali	gew. Temp.	$3KO, P_2NO_5, 5HO$.

Die Leichtigkeit, mit welcher das stickstoffphosphorsaure Eisenoxyd aus dem Chlorphosphorstickstoff erhalten wird, schien mir mit Vortheil zur Analyse des letzteren benutzt werden zu können; namentlich was die Bestimmung des Phosphors betrifft. Es wurden zu dem Ende 0,2803 Grm. Chlorphosphorstickstoff durch eine alkoholische Lösung von Ammoniak zersetzt, die Masse zur Trockne verdampft, wieder aufgelöst, und die Stickstoffphosphorsäure aus der schwach sauer gemachten Lösung kochend mit schwefelsaurem Eisenoxyd gefällt. Der Niederschlag wurde auf ein gewogenes Filter filtrirt und bei 100° C. getrocknet. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit etwas Kalihydrat behandelt, in Säure gelöst und mit Ammoniak gefällt. Die so erhaltene Mischung von Eisenoxyd und Phosphorsäure trennte ich durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali. Es wurden 0,180 Grm. stickstoffphosphorsaures Eisenoxyd und 0,1435 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten. Angenommen, dafs das stickstoffphosphorsaure Eisenoxyd 27,35 pC. Phosphor enthält, so ergiebt sich aus den erhaltenen Zahlen für den Chlorphosphorstickstoff ein Gehalt von 32,00 pC. Phosphor; die Formel: $P_3 N_3 Cl_6$ verlangt 31,84 pC.

Auf die Bildungsweise des Chlorphosphorstickstoffs und die Entstehung der Stickstoffphosphorsäure aus demselben, hoffe ich

bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen, wo ich einige andere Zersetzungsproducte des Chlorphosphorstickstoffs zu beschreiben gedenke.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in flüchtigen organischen Verbindungen;

von Dr. *H. Debus*.

Bei meinen Arbeiten über die Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats habe ich wiederholt beobachtet, dafs die bekannten Methoden, den Schwefel in flüchtigen Körpern zu bestimmen, nicht nur in der Ausführung grofse Schwierigkeiten darbieten, sondern auch wenig befriedigende Resultate liefern. Nach vielen Versuchen, diese Uebelstände zu beseitigen, bin ich bei einem Verfahren stehen geblieben, welches nicht allein bei allen festen und flüssigen Substanzen mit Leichtigkeit angewandt werden kann, sondern auch hinsichtlich der Schärfe seiner Resultate nichts zu wünschen übrig läfst.

Wenn ein Körper durch Behandlung mit irgend einem Reagenz, wie z. B. des Thialdin mit salpetersaurem Silberoxyd, seinen Schwefel in einer bestimmbaren Form abgiebt, so ist natürlich die Ermittelung der Menge dieses Elements mit keinen Schwierigkeiten verbunden. Substanzen, denen diese Eigenschaft abgeht, und deren Siedepunkt unter der Zersetzungstemperatur des chlorsauren Kali's oder Salpeters liegt, pflegt man in der Regel so zu analysiren, dafs man die Dämpfe derselben über glühende Gemenge von einer oxydirend wirkenden Verbindung mit kohlensaurem Kali oder Natron leitet. Verbrennt man die Körper mit einer Mischung von chlorsaurem Kali oder Salpeter und kohlensaurem Kali, so ist das Verbrennungsrohr

mit einer Sauerstoffatmosphäre angefüllt, welche sich mit dem Dampf der zu verbrennenden Substanz mischt, und letztere zerstört, indem die Elemente derselben oxydirt werden. Es ist nun nicht selten, dafs sich die brennbaren gasförmigen Verbindungen mit dem Sauerstoff in solchem Verhältnifs mengen, dafs Explosionen unvermeidlich sind. Wenn man nun bei schwer flüchtigen Körpern diesen Uebelstand ziemlich leicht dadurch beseitigen kann, dafs man die relative Menge des Sauerstoffs vergröfsert und sehr langsam verbrennt, so gelingt diefs nur sehr schwierig bei leicht flüchtigen Verbindungen. Denn gegen das Ende der Verbrennung, wo die Menge des entwickelten Sauerstoffs bedeutend abnimmt, beobachtet man sehr oft, dafs entweder Substanz unverbrannt fortgeht, oder Explosionen entstehen.

Fresenius schreibt in seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse S. 340 eine Mischung von Salpeter und kohlensaurem Baryt als Verbrennungsmittel vor. Zu den erwähnten Schwierigkeiten gesellt sich bei diesem Verfahren noch eine kaum zu vermeidende Fehlerquelle. Bei dem Schmelzen des Salpeters wird Kali frei, das bei der hohen Temperatur das Glas angreift und mit den Bestandtheilen des letztern und dem Baryt, in Salzsäure unlösliche Silicate erzeugt, welche den zugleich gebildeten schwefelsauren Baryt verunreinigen. Zeise verbrannte die Verbindungen, deren Schwefelgehalt ermittelt werden sollte, mit einem Gemenge von Kupferoxyd und kohlensaurem Kali. Nachdem die Verbrennung beendet, wurde zur Oxydation von etwa gebildetem Schwefelmetall einige Zeit Sauerstoffgas über die Mischung im Verbrennungsrohr geleitet. Ich habe in vielen Fällen, wo ich mich dieser Methode bediente, zu wenig Schwefel erhalten. Dagegen aber einen schwarzen *schwefelhaltigen* Rückstand, der bei Digestion des geglühten Inhalts der Verbrennungsröhre mit Salzsäure unlöslich zurückblieb. Wahrscheinlich war diefs ein Gemenge von einem Oxyd mit einem

Oxysulfür des Kupfers. Aufserdem hat man bei diesem Verfahren noch mit einem andern Hindernifs zu kämpfen. Das Kupferoxyd läfst sich nämlich nur sehr schwer reinigen. Eine kleine Verunreinigung desselben durch irgend eine Schwefelverbindung kann aber, da man oft 12—20 Grm. des Oxyds anwenden mufs, das Resultat durchaus unbrauchbar machen. Denn angenommen, man habe in das Verbrennungsrohr 15 Grm. Kupferoxyd, welches $\frac{1}{1000}$ Schwefel enthält und 0,5 Grm. zu verbrennende Substanz eingefüllt. Die 15 Grm. Kupferoxyd enthalten demnach 0,015 Grm. Schwefel, der, auf 0,5 Grm. Substanz berechnet, einen Fehler von 3 pC. im Schwefelgehalt bedingt.

Rauchende Salpetersäure, Königswasser, oder Salzsäure mit chlorsaurem Kali lassen sich bei flüchtigen Verbindungen nicht gut anwenden, da letztere bei dem nöthigen Erwärmen leicht verdampfen und sich der Einwirkung des Oxydationsmittels entziehen. Unger *) beobachtete bei der Analyse der rohen Soda, dafs die Schwefelverbindungen derselben nicht ohne Verlust an Schwefel mit rauchender Salpetersäure oxydirt werden können.

Die folgende, für alle Fälle, namentlich aber zur Analyse flüchtiger Verbindungen sich eignende Methode, hat mir sehr befriedigende Resultate geliefert.

Ein Aeq. saures chromsaures Kali, das man durch Umkrystallisiren gereinigt hat, wird mit 2 Aeq. reinem kohlensauren Kali oder Natron in Wasser aufgelöst und die Flüssigkeit zur Trockne abgedampft. Man erhält eine citronengelbe Masse aus einem Aeq. neutralem chromsauren Kali und $\frac{1}{2}$ Aeq. kohlensaurem Kali oder Natron bestehend. Dieselbe wird gepulvert und, um die letzten Antheile Wasser zu entfernen, in einem hessischen Tiegel scharf geglüht und dann noch warm in ein

*) Diese Annalen Bd. LXI, S. 132.

an dem einen Ende zugeschmolzenes, an dem andern so weit ausgezogenes Glasrohr eingefüllt, dafs man aus demselben das chromsaure Kali bequem, ohne etwas zu verlieren, in das Verbrennungsrohr eingiefsen kann. Diese Vorsichtsmafsregel ist bei Anwendung des kohlensauren Kali's nothwendig, weil dasselbe Wasser aus der Luft anzieht und bei dem nachherigen Erhitzen im Verbrennungsrohr wieder abgiebt, wodurch die Röhren leicht gesprengt werden. Nachdem das chromsaure Kali in dem erwähnten, mittelst eines Korks verschlossenen Glasrohr erkaltet ist, bringt man von demselben eine 3 bis 4″ lange Lage in ein so vorgerichtetes Verbrennungsrohr, wie man es zu organischen Elementaranalysen anzuwenden pflegt, giefst darauf die Substanz und dann wieder eine einige Zoll hohe Lage der Mischung von chromsaurem und kohlensaurem Kali. Hat man feste Körper zu analysiren, so werden diese vermittelst eines Eisendrahts, der an dem einen Ende wie ein Korkzieher gewunden ist, indem man den Draht im Verbrennungsrohr dreht und zugleich schnell hin und her bewegt, mit dem chromsauren Kali innig gemischt. Man füllt nun den noch leeren Theil der Verbrennungsröhre mit dem Gemenge von chromsaurem und kohlensaurem Kali an, legt dieselbe in einen Ofen und erhitzt wie bei einer organischen Elementaranalyse. Wenn das Ganze glüht, entwickelt man aus einer kleinen Retorte Sauerstoffgas und leitet dasselbe ungefähr ½ bis 1 Stunde in langsamem Strom über die glühende Mischung. Nach dem Erkalten wird die Röhre von anhängender Asche gereinigt, über einem Bogen Papier in mehrere Stücke zerschnitten, diese in ein Becherglas gelegt und ungefähr mit soviel Wasser übergossen, wie zur Lösung der geglühten Masse erforderlich ist. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit Salzsäure stark sauer gemacht, etwas Alkohol zur Reduction der Chromsäure zugesetzt und auf dem Sandbad so lange gelinde erwärmt, bis die Auflösung die Farbe des Chromchlorids angenommen hat. Man filtrirt nun die Flüssigkeit

von dem durch die Verbrennung erhaltenen, in Säuren unlöslichen Chromoxyd ab, wäscht letzteres im Anfang mit salzsäurehaltigem Wasser, darauf mit Alkohol und trocknet dasselbe. Das grüne Filtrat, welches fast die ganze Menge der Schwefelsäure enthält, wird einstweilen bei Seite gestellt, und das auf dem Filter gesammelte Chromoxyd, welches immer eine kleine Menge, oft 1 bis 2 pC., Schwefelsäure in der Form eines basischen Salzes hartnäckig zurückhält, getrocknet. Man bringt darauf das Chromoxyd in einen Platintiegel, verbrennt das Filter und wirft die Asche desselben in das Platingefäfs zu der Chromverbindung. Die letztere wird nun mit einer Mischung von 1 Thl. chlorsaurem Kali und 2 Thln. kohlensaurem Kali mittelst eines Glasstabs innig gemengt, und alsdann bis zur vollkommenen Verwandlung des Chromoxyds in chromsaures Kali geglüht. Die geschmolzene Masse wird in verdünnter Salzsäure aufgelöst, die Chromsäure durch Alkohol reducirt und die Flüssigkeit dem zuerst erhaltenen und auf die Seite gestellten Filtrat zugefügt. Die vereinigten Auflösungen werden nun zum Kochen erhitzt die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt und aus dem Gewicht des erhaltenen schwefelsauren Baryts der Schwefel berechnet.

Ich habe bei den von mir ausgeführten Bestimmungen mit dem Verbrennungsrohr einen mit chemisch reiner verdünnter Kalilösung gefüllten Kaliapparat verbunden, um etwa in dem ersteren nicht zurückgehaltene Schwefelverbindungen zu condensiren. In allen Fällen war keine Spur einer Schwefelverbindung aus dem Verbrennungsrohr ausgetreten.

Das kohlensaure Natron, welches man als chemisch rein aus den Fabriken bezieht, enthält sehr oft 0,001 bis 0,002 unterschwefligsaures Natron. Bestimmungen, mit solchem Material ausgeführt, geben den Schwefelgehalt oft um 3 bis 4 pC. zu hoch.

Die folgenden Bestimmungen sind nach der beschriebenen Methode ausgeführt.

I. 0,154 Grm. reiner Schwefel gaben 1,12 Grm. schwefelsauren Baryt.

II. 0,223 Grm. Schwefel gaben 1,618 Grm. schwefelsauren Baryt.

	I.	II.
Schwefel	99,76	99,50.

0,256 Grm. Xanthogenamid, welches bei 150° in Mercaptan und Cyanursäure zerfällt, gaben 0,563 Grm. schwefelsauren Baryt.

In Procenten :

	berechnet	gefunden
Schwefel	30,4	30,2.

0,174 Grm. einer nach der Formel : C_{12} H_{10} O_8 S_3 zusammengesetzten Verbindung gaben 0,320 Grm. schwefelsauren Baryt.

	berechnet	gefunden
Schwefel	24,76	25,28.

Ueber einige Rhodan-Verbindungen;

von *John Hull* *).

1. *Kupferrhodanür-Rhodanid.* Die Versuche, Verbindungen von Kupferrhodanür oder Rhodanid mit Rhodankalium hervorzubringen, haben der Erwartung nicht entsprochen. Das Rhodanür löst sich zwar in einiger Menge in einer concentrirten Lösung von Rhodankalium auf, aber es gelang nicht, daraus eine bestimmte Verbindung zu erhalten. Aus der concentrirten Lösung wird durch Wasser weifses Rhodanür krystallinisch ge-

*) Aus dessen Dissertation : Beiträge zur Kenntnifs der Rhodan-Verbindungen. Göttingen 1850.

fällt. Eben so wenig gelang es, ein Kalium-Kupferrhodanid hervorzubringen. Die Versuche darüber führten aber zur Entdeckung eines bis jetzt noch nicht bekannt gewesenen Kupferrhodanür-Rhodanids.

Das zu diesen Versuchen angewandte Kupferrhodanid, welches bekanntlich zuerst von Claus *) dargestellt und später von Meitzendorf **) näher untersucht worden ist, erhält man, wie ich gefunden habe, am besten durch folgendes Verfahren rein und unverändert: Zu einer mäfsig concentrirten, durch Kochen luftfrei gemachten und wieder erkalteten Lösung von Rhodankalium wird Schwefelsäure in geringem Ueberschufs und gleich darauf eine gesättigte luftfreie Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gemischt. Das Kupferrhodanid scheidet sich sogleich als schwarzer, krystallinischer Niederschlag ab und kann wegen seiner Schwere rasch und leicht durch Decantiren mit kaltem luftfreiem Wasser vollkommen ausgewaschen werden. In diesem dichten, krystallinischen Zustand läfst es sich dann ohne Veränderung abfiltriren und nach dem Auspressen zwischen Löschpapier über Schwefelsäure trocknen. Indessen in längerer Berührung mit Wasser, und sogleich beim Erhitzen mit demselben, erleidet es ebenfalls die schon von Claus beobachtete und von Meitzendorf richtig erklärte Zersetzung.

Das schwarze Kupferrhodanid wird, wie schon Claus beobachtete, von einer concentrirten wässerigen Lösung von Rhodankalium mit brauner Farbe aufgelöst. Nach Claus wird aus dieser Auflösung durch Verdünnen mit Wasser Kupferrhodanür gefällt. Allein diese Angabe ist nicht ganz genau; denn was ausgeschieden wird, ist nicht reines Rhodanür, sondern enthält einen gelben Körper beigemengt. Diesen Körper erhält man

*) Erdmann's Journal Bd. 15, S. 401.

**) Poggendorff's Annal. Bd. 56, S. 63.

rein, wenn man das Rhodanid in einer erwärmten Lösung von Rhodankalium in Alkohol auflöst und bei gelinder Wärme abdampft. Er scheidet sich dann mit opermantgelber Farbe ab, und selbst der noch ungelöste Theil vom Rhodanid wird in denselben verwandelt. Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn mit Alkohol und zuletzt, zur Entfernung des gebildeten schwefelsauren Kali's, mit Wasser aus.

Dieser Körper ist das Kupferrhodanür-Rhodanid $= Cu_2C_2NS_2 + Cu\,C_2\,NS_2$. Es bildet ein opermantgelbes, amorphes Pulver, unveränderlich in Wasser, unlöslich in Rhodankalium. Es enthält kein Wasser. Von Kalilauge wird es zersetzt unter Bildung von Rhodankalium. Von Chlorwasserstoffsäure wird es nicht verändert, auch nicht beim Erhitzen oder bei Zusatz von chlorsaurem Kali. Von concentrirter Salpetersäure dagegen wird es mit Heftigkeit zerstört, unter Bildung von Schwefelsäure. Dieses Verhalten wurde zur quantitativen Analyse benutzt.

1,462 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, wurden durch Salpetersäure vollständig zerstört und die verdünnte Lösung mit Chlorbarium gefällt. Es wurden 3,151 Grm. schwefelsaurer Baryt, entsprechend 0,7838 Grm. Rhodan, erhalten. Nach Ausfällung des überschüssigen Baryts mit Schwefelsäure wurde aus der siedenden Lösung das Kupferoxyd durch Kalilauge gefällt und dadurch 0,830 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,662 Grm. metallischem Kupfer, erhalten. Diefs gibt:

	berechnet	gefunden
Kupfer	44,95	45,28
Rhodan	55,05	53,62
	100,00	98,90.

Dieselbe Verbindung, wie es scheint, entsteht, wenn man das trockne Kupferrhodanid auf einem Platinblech über der Spirituslampe gelinde erhitzt. An der Stelle, wo die Temperatur am höchsten wird, entsteht ein braungelber Punkt, von dem aus sich die Verwandlung rasch durch die ganze Masse ver-

breitet, ohne Entzündung, aber unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff, Cyangas und anderen flüchtigen Producten. Die so gebildete Substanz ist bräunlichgelb und verhält sich im Wesentlichen wie die oben beschriebene; auch gab die Analyse einen sich annähernden Schwefel- und Kupfer-Gehalt. Die oben genannten Chemiker beobachteten das Verhalten anders, weil sie das Rhodanid einer stärkeren Hitze aussetzten.

2. *Kalium-Silberrhodanid.* Rhodansilber, durch Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mit Rhodankalium erhalten, löst sich leicht und in grofser Menge in Rhodankalium-Lösung auf. In der in der Wärme gesättigten Lösung, über Schwefelsäure gestellt, bilden sich nach einigen Tagen farblose Krystalle von Kalium-Silberrhodanid. Vollständig von der Mutterlauge befreit, ist diese Verbindung luftbeständig. Die Krystalle haben grofsen Glanz und zeigen sich beim Zerreiben zähe, ähnlich wie das Blutlaugensalz. Ihrer Form nach gehören sie zum orthorhombischen System; sie sind Rhombenoctaëder mit Brachydiagonal-Prisma und Endflächen der Makrodiagonale. Von Wasser werden sie vollständig zersetzt in Rhodankalium und krystallinisches Rhodansilber. Beobachtet man diese Zersetzung unter dem Mikroscop, indem man einen Krystall mit einem Tropfen Wasser benetzt, so sieht man ihn bersten und Körnchen aus ihm hervortreten, die sich allmälig zu Prismen gestalten. Die Verbindung schmilzt bei 140° ohne Zersetzung. Bei etwas höherer Temperatur tritt Zersetzung unter Kochen und Schwärzung ein. Hat man das Erhitzen eine Zeit lang fortgesetzt und behandelt dann die Masse mit Wasser, so bleibt öfters Rhodansilber in langen Prismen zurück.

2,0245 Grm. der Verbindung durch Wasser zersetzt, gaben 1,2445 Grm. Rhodansilber bei 100° getrocknet. Aus der abfiltrirten Lösung von Rhodankalium wurden durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd 1,300 Grm. Rhodansilber erhalten.

Hiernach ist diese Verbindung = $KC_2NS_2 + AgC_2NS_2$ und enthält in 100 Theilen :

	berechnet	gefunden
Kalium	14,85	15,13
Silber	41,00	39,95
Rhodan	44,15	44,01
	100,00	99,09.

Frisch gefälltes Cyansilber wird in grofser Menge von concentrirter Rhodankalium-Lösung aufgelöst. Wasser fällt daraus krystallinisches Rhodansilber. Es gelang nicht, aus dieser Lösung eine bestimmte Verbindung isolirt zu erhalten. Auch frisch gefälltes Chlorsilber wird von Rhodankalium-Lösung in Menge aufgelöst.

Ueber die latente Wärme des Eises;

von *C. C. Person* *).

Wenn man den Vorgang des Schmelzens im Allgemeinen studirt, so bemerkt man, dafs die Körper nicht plötzlich vom festen in den flüssigen Zustand übergehen, sondern, dafs dem eigentlichen Schmelzen stets ein Erweichen vorhergeht, bei welchem schon eine gewisse Menge von Wärme gebunden wird. Bei einigen Körpern, beim Wachs z. B., beginnt diese Erweichung schon lange vor dem Schmelzpunkt und die Menge von Wärme, die bei der Erweichung latent wird, ist sogar gröfser, als die, welche bei der eigentlichen Schmelzung gebunden wird. Bei dem Eis beginnt die Erweichung blofs 1 oder 2° unter dem Schmelzpunkt; und die Wärme, die hierbei gebunden wird, ist

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3e sér. T. XXX, p. 73.

sehr unbedeutend. Indessen würde man bei der Bestimmung der latenten Wärme des Eises einen merklichen Fehler begehen, wenn man sie vernachlässigte. Berechnen wir z. B., wie viel Wärme man braucht, um 1 Gewichtstheil Eis von — 2° zu schmelzen. Die specifische Wärme des Eises zu 0,5 angenommen, so brauchen wir zunächst 1 Wärmeeinheit, um das Eis auf 0° zu erheben. Die latente Wärme des Eises ist nach den neuesten Bestimmungen 79. Wir sollten demnach im Ganzen 80 Wärmeeinheiten nöthig haben. Der Versuch ergiebt aber unzweifelhaft 81; es mufs also ein Fehler in der Berechnungsweise liegen. Dieser Fehler wird dadurch verursacht, dafs man einen Theil der latenten Wärme nicht in Rechnung zieht.

Die allgemeine Formel für die latente Schmelzwärme eines Körpers ist :

$$A - c(\tau - t) - c'(t' - \tau).$$

A bezeichnet die Wärmemenge, die von der Gewichtseinheit zwischen den Temperaturen t und t' absorbirt wird. Die Temperaturen t und t' müssen von dem Schmelzpunkt τ weit genug entfernt seyn, um Sicherheit zu gewähren, dafs man den wirklich festen und den wirklich flüssigen Zustand hat; c und c' bezeichnen die nahezu constanten specifischen Wärmen des Körpers im festen und flüssigen Zustand.

Das Calorimeter, dessen ich mich in meinen Versuchen bediente, war auf die Methode der Mischung gegründet, bei welcher der Verlust von Wärme während des Versuchs fast Null ist. Das Princip besteht darin, dafs das Mischungsgefäfs in einer Umgebung angebracht wird, deren Temperatur man, der des Mischungsgefäfses folgend, ändern kann, so dafs der Verlust dadurch ausgeglichen wird. Es ist ein solches Compensationscalorimeter in einer früheren Abhandlung*) abgebildet und

*) Ann. de Chim et de Phys. 3e sér. T. XXVII.

näher beschrieben worden. Ich habe mit demselben verschiedene bestätigende Versuche angestellt, namentlich in Betreff der specifischen Wärme des Wassers. Die folgende Tafel enthält die Resultate von 4 Versuchen :

P (gr.)	T	T′	a	m (gr.)	t	t′	c	Dauer in Minuten
1051,8	2,822°	6,502	— 1,7	112,56	40,90	6,60	1,0000	20
1051,8	4,139°	7,645	— 284	112,56	42,83	7,73	1,0011	23
1051,8	6,836°	10,378	+ 1	112,51	43,28	10,38	1,0036	28
1051,8	8,494°	11,879	— 2,7	109,80	44,23	11,88	1,0016	22

P bedeutet das Gewicht des Wassers im Calorimeter;

T, T′ Anfangs- und Endtemperatur dieses Wassers;

m das Gewicht des Wassers in einer sehr dünnen Messingflasche;

t und t′ Anfangs- und Endtemperatur dieses Wassers;

c die specifische Wärme desselben zwischen t° und t′°;

a die während des Versuchs aufgenommene Wärme.

$\mu = 18{,}2$ und $\nu = 2{,}26$ sind Aequivalente in Wasser für das ganze Calorimeter und für die Flasche.

Man hat :

$$c = \frac{(P + \mu)(T' - T) - a}{m(t - t')} - \frac{\nu}{m}.$$

Die Flasche, die das warme Wasser enthielt, war in dem früher beschriebenen Oefchen erhitzt worden *). Es blieb in demselben während des Versuchs kein Thermometer, sondern es wurde derselbe blofs am Ende der Operation hineingebracht.

Im Mittel hat man $c = 1{,}0016$ zwischen 7 und 42°, die specifische Wärme des Wassers zwischen 3 und 12° als Einheit genommen. Die gefundene Zahl mufs der Wahrheit sehr nahe kommen, denn sie stimmt mit den von Regnault angegebenen Resultaten überein.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3e sér. T. XXIV, p. 163.

Nachdem ich das Calorimeter geprüft, habe ich noch einmal die *specifische* Wärme des Eises bestimmt, die ein Element in der Ermittlung der *latenten* Wärme ausmacht. Ich hatte früher 0,504 gefunden; aber die beiden Versuche, von denen diese Zahl abgeleitet worden war, enthielten beide eine Fehlerquelle, die das Resultat zu hoch ausfallen lassen mufste.

Es ist klar, dafs man bei der Bestimmung der specifischen Wärme des Eises die Methode der einfachen Erwärmung ohne Schmelzung einhalten mufs, mit der Vorsicht, dafs man dem Nullpunkt nicht zu nahe kommt.

Zunächst habe ich, mit Hülfe des Compensationscalorimeters, mit gröfserer Genauigkeit, als es mir bisher möglich gewesen, die specifische Wärme des Salzwassers bestimmt, welches zur Erwärmung des Eises diente.

P	T	′	a	m	t	t′	c	Dauer
1052,4	0,625°	4,183°	2,5	138,88	38,46	4,25	0,788	21
1234,4	— 3,637°	+ 0,747°	— 10,8	113,14	38,40	0,80	0,784	30

Für den ersten Versuch ist die Formel 1) anzuwenden, indem das Salzwasser in der Flasche war; μ war $= 18{,}2$, $\nu = 2{,}10$.

In dem zweiten Versuch wurde umgekehrt operirt; das Salzwasser war im Calorimeter und das reine Wasser in der Flasche. Daher die Formel :

$$c = \frac{(m + \nu)\,\Delta\, t - a}{P\,\Delta\, T} - \frac{\mu}{P},$$

wobei μ durch den Wechsel des Thermometers 17,7 geworden war.

Der zweite Versuch ist dem ersten vorzuziehen, weil er die specifische Wärme unter Null giebt, wie es unsere Versuche verlangen. Es berechnet sich aus demselben eigentlich $c = 0{,}785$, da die specifische Wärme des reinen Wassers bei der Temperatur, bei der es angewendet wurde, 1,0016 ist.

In dem ersten Versuch, wo das Salzwasser auf 38° erhitzt wurde, sollte man eine specifische Wärme von etwas mehr als 0,785 erhalten haben. Es wurde 0,788 gefunden; es bestätigen sich daher die beiden Versuche gegenseitig. Aufserdem stimmen sie mit einem Gesetz überein, das ich für eine grofse Menge von Salzlösungen bestätigt habe; nämlich, dafs die specifische Wärme der Lösung stets kleiner ist, als die mittlere specifische Wärme des Wassers und des Salzes. Diese mittlere specifische Wärme würde in unserem Falle 0,806 seyn.

Im Besitz einer Flüssigkeit, deren spec. Wärme mir genau bekannt ist und die ich mehrere Grade unter Null ohne zu gefrieren abkühlen kann, bin ich nun im Stande, die specifische Wärme des Eises zwischen — 2 bis — 21° zu bestimmen.

P	T	T′	a	m	t	t′	c	Dauer
1217,2	—0,885	—2,196	—4,0	131,2	—21,0	—2,20	0,482	12
1204,4	—0,034	—1,389	—8,6	132,2	—21,1	—1,40	0,478	22

Die Formel ist :

$$c = \frac{(Pc' + \mu)\,\Delta\,T + a}{m\,\Delta\,t} - \frac{\nu}{m},$$

$c = 0{,}785$; $\mu = 17{,}7$; $\nu = 4{,}4$ in dem ersten Versuch und 2,35 in dem zweiten. Letztere Differenz kommt daher, dafs in dem ersten Versuch ein Thermometer in dem Eise war. Das Mittel ist 0,48; es ist um 0,02 kleiner, als die früher gebrauchte Zahl für die specifische Wärme des Eises.

Wir sind nun in den Stand gesetzt, die latente Schmelzwärme des Eises zu bestimmen, indem wir von einem unter Null liegenden Temperaturgrad ausgehen. Wir haben für dieselbe die Formel :

$$l = \frac{M\,\Delta\,T + a - \nu\,\Delta\,t}{m} + ct - t',$$

M bezeichnet das Aequivalent des ganzen Calorimeters in Wasser;

t die Anfangstemperatur des Eises;

$t' = T'$ die Endtemperatur des Calorimeters.

Es wurden Eiscylinder von ungefähr 4 Centimeter Durchmesser bei 10—12 Centimeter Höhe angewendet. Ich verschaffte mir dieselben, indem ich ausgewählte Stücke Eis zum Theil abschmelzen liefs, so dafs sie frei von Luftblasen waren.

In der Axe des Cylinders wurde ein enger Canal auf die Weise hervorgebracht, dafs man in dem Eise ein Glasrohr einfrieren liefs, welches man nachher herauszog. In diesen Canal wurde das Thermometer gesteckt. Dasselbe hatte einen sehr langen Quecksilberbehälter und zeigte den hundertsten Theil eines Centigrades an. Um Anhängen von Wasser oder Eis zu vermeiden, wurde das Thermometer leicht geölt. In dem Cylinder war ein Messingdraht befestigt, der tief genug ging, um die letzte Menge von Eis unter Wasser zu halten, wenn der Cylinder in die Flüssigkeit des Calorimeters gebracht worden war. Der Deckel des Calorimeters hielt den Messingdraht durch Reibung fest. ν bedeutet in der Formel das Aequivalent des eingetauchten Theils des Drahts. Der Eiscylinder mit dem Thermometer in der Mitte wurde in eine Kapsel von Weifsblech gebracht; ein zweites Thermometer in der Kapsel zeigte die Temperatur der Oberfläche des Eises an. Das Ganze wurde auf einer bis auf $\frac{1}{4}$ Centigramm empfindlichen Wage gewogen. Man arbeitete in einem sehr trocknen und kalten Zimmer. Die Kapsel nebst Cylinder wurde nach dem Wägen in eine Umgebung gestellt, die mittelst Kältemischung einige Grade unter Null erhalten wurde. Man beobachtete den Gang der beiden Thermometer; sobald sie auf einige Hundertstel eines Centigrades constant übereinstimmten, nahm man das Thermometer aus dem Eise und brachte letzteres in den Calorimeter. Hierauf wurde das Gewicht der Kapsel genommen; die Gewichtszunahme des Calorimeters diente zur Controle. Der Gewichtsverlust durch die Luft wurde in Rechnung gezogen.

Die folgende Tafel enthält die Resultate von 6 Versuchen, bei denen die Anfangstemperatur des Eises von — 2 bis — 21°

schwankte. Diese Anfangstemperatur t ist stets das Mittel von beiden Thermometern.

M	T	T'	a	m	t	l	Dauer
992,8	18,813	7,049	+ 5,0	132,24	— 2,94	79,90	11,0
982,0	14,720	4,012	— 10,3	123,58	— 2,11	79,97	12,7
991,9	14,367	3,903	— 17,5	121,33	— 3,27	79,93	12,2
991,8	16,554	4,823	— 15,7	130,24	— 8,80	80,14	10,6
992,0	14,583	4,848	— 3,6	109,87	— 6,44	80,00	10,1
1068,0	16,846	4,932	— 77,0	132,20	— 21,10	80,14	90,0

In den 5 ersten Versuchen ist $\nu = 0{,}18$, in dem letzten $= 2{,}35$, indem hierbei das Eis in einer messingenen Flasche genommen wurde. Hierin liegt auch der Grund, weshalb die Schmelzung 1¼ Stunde gedauert hat. Wenn man den letzten Versuch aufser Acht läfst, so ergiebt sich als Mittel 79,99; zieht man ihn in Rechnung, so erhält man 80,02. Die Differenz ist unbedeutend. Man hat also ziemlich nahe :

$$l = 80.$$

Eine grofse Bestätigung dieses Resultats liegt in den Versuchen von Regnault, wenn man bei denselben die specifische Wärme des Eises in Rechnung bringt, die zur Zeit, als jene Versuche veröffentlicht wurden, noch nicht bekannt war. Regnault fand bei Anwendung von Eis von 0° die latente Wärme zu 79,06; bei Eis von einigen Zehntel Graden unter Null, erhielt er schon eine bedeutend höhere Zahl, nämlich 79,43 *).

Es ist bemerkenswerth, dafs die Versuche Regnault's regelmäfsig für die latente Wärme eine um so höhere Zahl geben, je niedriger die Temperatur des Eises war, das er anwandte. Die folgende Zusammenstellung zeigt diefs deutlich :

*) Ann. de Chim. et de Phys. 3e sér. T. VIII, p. 22.

Anfangstemperatur des Eises	Gefundene latente Wärme
— 0,06°	79,17
— 0,32°	79,35
— 0,51°	79,50
— 0,61°	79,71.

Eine solche Regelmäfsigkeit giebt zunächst einen Beweis von der Genauigkeit der Versuche; aber sie zeigt auch, dafs die Temperatur, die nöthig ist, um bei dem Eise eine gewisse Temperaturveränderung hervorzubringen, viel bedeutender ist, als sie sich nach der eigentlichen specifischen Wärme berechnet. Sonst liefse es sich nicht begreifen, dafs so geringe Temperaturunterschiede so regelmäfsig in der gefundenen latenten Wärme angezeigt werden.

Die Betrachtung der vorhergehenden Zusammenstellung mufs natürlich veranlassen, das Eis kalt genug zu nehmen, um zu einer constanten Zahl für die latente Wärme zu kommen. Es war diefs mein Vorsatz, indem ich vorliegende Untersuchung unternahm. Aus meinen Versuchen scheint hervorzugehen, dafs es nicht nöthig ist, weiter hinabzugehen bis zu — 2°, um zu diesem Resultat zu gelangen. Denn die Zahlen, die man, von — 2° ausgehend, erhält, sind nur sehr unbedeutend niedriger, als die, die man mit Eis von — 3 bis — 6° erhält. Es folgt hieraus, dafs die Consistenz des Eises schon sehr bald unterhalb des Schmelzpunktes aufhört, sich merklich zu ändern; die schwache Erweichung, die dem Schmelzen vorhergeht, liegt innerhalb der Gränzen von 2 Graden. Das Eis ist also einer derjenigen Körper, die am glattesten schmelzen; nichtsdestoweniger bildet der Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand keinen plötzlichen Sprung, sondern erfolgt stufenweis.

Das Resultat meiner Versuche ist :

1) dafs man die latente Wärme des Eises nicht vollständig mifst, wenn man von dem Nullpunkte ausgeht;

2) dafs die richtige Zahl für die latente Wärme des Eises sehr nahe 80 beträgt.

Wir halten es für angemessen, einige hieher bezügliche Resultate aus einer früheren Untersuchung Person's über specifische Wärme kurz nachzutragen.

Den Schmelzpunkt des käuflichen gelben Bienenwachses fand Person bei 61°,8. Die Bestimmungen der spec. Wärme ergaben zwischen 100 und 65° = 0,499; zwischen 58 und 42° = 1,72; zwischen 42 und 26° = 0,82; zwischen 26 und 6° = 0,504; zwischen 3 und — 21° = 0,4287; Zahlen, die offenbar die Summe von *spec. Wärme* und der in dem Temperaturintervall des Versuchs frei gewordenen *latenten* Wärme ausdrücken.

Wallrath verhält sich ähnlich. Den Schmelzpunkt desselben fand er bei 42°,7; die spec. Wärme zwischen 100 und 44° = 0,5292; zwischen 3 und — 21° = 0,3855.

Für das krystallisirte Chlorcalcium (Ca Cl, 6 HO) fand er den Schmelzpunkt bei 28°,5, die spec. Wärme des festen Salzes unter 0° = 0,345, des flüssigen zwischen 80 und 33°,5 = 0,555; die latente Schmelzwärme = 40,70. Für das krystallisirte phosphorsaure Natron (2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO) fand er den Schmelzpunkt bei 36°,4, die spec. Wärme des festen Salzes unter 0° = 0,4077. Geschmolzenes und wieder erstarrtes Salz zeigte eine gröfsere und veränderliche spec. Wärme, 0,676 bis 0,776; nach Person, weil sich eine andere chemische Verbindung gebildet. Letztere entsteht nicht, wenn in dem Salz etwas überschüssiges Wasser vorhanden ist. Diesen Umstand benutzend, bestimmte er, indem er das zugesetzte Wasser in Rechnung brachte, die spec. Wärme des flüssigen Salzes zwischen 80 und 40° zu 0,7467; die latente Schmelzwärme zu 66,80. — Person macht darauf auf-

merksam, dafs das krystallisirte Salz dieselbe spec. Wärme hat, wie sie ein entsprechendes Gemenge von Eis und wasserfreiem Salz (pyrophosphorsaurem Natron) zeigen würde und macht es wahrscheinlich, dafs dasselbe für die spec. Wärme im flüssigen Zustand und die latente Schmelzwärme gelten möge. — Durch Zusammenschmelzen von 1 Aequivalent salpetersaurem Kali mit 1 Aequivalent salpetersaurem Natron erhielt er eine Masse von constantem Schmelzpunkt bei 219°,8. Die spec. Wärme derselben fand er unter 60° = 0,235, der geschmolzenen zwischen 340 und 230° = 0,352. Die latente Schmelzwärme fand er zu 51,4, bemerkt aber, dafs diefs Resultat dadurch unzulässig sey, dafs das Salz noch unter seinem Erstarrungspunkt in Folge einer Molecularveränderung plötzlich Wärme frei werden lasse.

D. R.

Ueber einen Alaunfels von Gleichenberg in Steiermark;

von *F. Fridau.*

Der nördliche Fufs des Gleichenberger Trachytgebirges ist der Fundort des Gesteins, dessen Vorkommen dort ausschliefsend auf das Gebiet des Trachytes beschränkt ist. Theils kleinere Stücke, theils Blöcke von verschiedener Gröfse liegen lose auf den Matten zerstreut, die vom Fufse des steilen Bergabhangs sich sanfter zur angränzenden Ebene herabsenken, an den Ufern der Waldbäche, welche hier aus den felsigen Schluchten in's offene Thal hervortreten. Durch dieses Vorkommen wird das eigentliche Anstehen, welches man hier vergeblich sucht, in dem höheren

Hintergrunde des Gebirges angedeutet, und in der That nahe am Gipfel des östlicheren der Gleichenberge, eines der höchsten Kegel der Kette, erscheint, durch einen Wegschliff entblöfst, das Gestein an einer Stelle wieder, an welcher es nicht anders, als anstehend angenommen werden kann. Läfst sich auch an diesem Orte, wo es kaum dem Auge blofsgelegt ist, über die Verhältnisse seiner Erscheinung nichts mit Bestimmtheit sagen, so kann man doch nicht zweifeln, dafs sein Aufsetzen im Trachyte ein gangförmiges sey, vielleicht stellenweise sich zu stockartigen Massen erweiternd. Die Mächtigkeit mag, aus dem oft mehr als einen Fufs betragenden Durchmesser der Blöcke zu schliefsen, zum Theil nicht unbedeutend seyn.

Ein lichtes Gelbgrau ist die gewöhnliche Farbe des Minerals, stellenweise wechselnd in helleren und dunkleren Flecken, bei manchen dichten Varietäten, welche dann ein vollkommen porcellanartiges Aussehen gewinnen, in reines Weifs übergehend, nochdunkelnd bei Spuren von Verwitterung. Das Mineral ist spröde; härter als Feldspath, giebt es am Stahle Funken. Das spec. Gewicht einer dichten Varietät ist bei 23° C. 2,371. — Nur selten ist das ganz dichte Gefüge von hohlen Räumen unterbrochen, deren Wandungen dann häufig mit kleinen harten Körnern, wahrscheinlich Krystallen von Alaunstein, bedeckt sind. Aber selbst bei vollkommen glatter homogener Oberfläche unterscheidet man deutlich im Innern die scharfkantigen Umrisse von Gemengtheilen, oder mit einer durchsichtigen, glasartigen Masse ausgefüllter Höhlungen, welche auch das ganze Gestein zu durchdringen und zu überziehen scheint. — Die Untersuchung läfst keinen Zweifel, dafs diese Masse zum Theil im Hydratzustande ausgeschiedene Kieselsäure sey, und es wird dadurch erklärlich, dafs manche der äufseren Eigenschaften des Minerals mit denen der Opalarten zusammenfallen müssen, durch welche irreführend, es auch bisher als Halbopal bestimmt wurde. Das

Auftreten saurer Dämpfe beim Erhitzen genügt jedoch, jenen Irrthum zu berichtigen.

Zur Untersuchung diente ein Stück von der bezeichneten Fundstelle. Dicht, gleichmäfsig, gelblich gefärbt, mochte es nach sorgfältiger Aushaltung der als ungleichartig erscheinenden Theile mit ziemlicher Sicherheit den allgemeinen Charakter des Gebildes an sich tragen. Die Untersuchung selbst konnte nur bestätigen, was der erste oberflächliche Blick lehrte, dafs man ein Gemenge vor sich habe. Es gelang sowohl, einige Bestandtheile mit kochendem Wasser, als mit kohlensaurem Natron einen Theil der Kieselsäure in Lösung zu führen; darauf blieb aber auch die Ausscheidung der das Gemenge bildenden Verbindungen beschränkt; die Behandlung mit concentrirten Säuren bewirkt eine Zersetzung derselben. Das Verständnifs der Zusammensetzung war demnach nur von der Analyse des Gemenges zu erwarten.

Die folgenden Versuche sind durchaus mit Substanz vorgenommen, welche bei 100° getrocknet worden war. — Die Trennungs- und Bestimmungsmethoden waren die gewöhnlichen. Das Aufschliefsen mit kohlensaurem Natron diente zur Bestimmung aller Bestandtheile mit Ausnahme des Kali's; dieses wurde durch Zerlegung mittelst Flufssäure erhalten.

3,0505 Grm. des aufgeschlossenen Minerals enthielten :

Kieselsäure	1,5848,	entsprechend	51,95 pC.
Schwefelsäure	0,5161	„	16,91 „
Thonerde	0,5940	„	19,47 „
Eisenoxyd	0,0352	„	1,15 „
Kalkerde	0,0174	„	0,57 „
Magnesia	0,0141	„	0,46 „
			90,51 pC.

Zahlen, deren Richtigkeit durch eine auf gleiche Weise vorgenommene Analyse bestätigt wurde, welche in 2,1518 Grm. ergab :

Kieselsäure	1,1230,	entsprechend	52,18 pC.
Thonerde Eisenoxyd	0,4387	„	20,38 „
Kalkerde	0,0110	„	0,51 „
Bittererde	0,0095	„	0,44 „

Die Menge der Schwefelsäure wurde durch die aus den später folgenden Analysen der wässerigen und sauren Lösung entnommenen Mengen, so wie durch Bestimmung derselben in dem ungelöst gebliebenen Rückstande controlirt, welche zusammengenommen in 100 Theilen 16,825 Schwefelsäure betrugen.

Bei Behandlung mit Flufssäure wurden aus 1,3115 Grm. 0,0554 Kali = 4,224 pC. erhalten.

16,4277 Grm., mit kochendem Wasser völlig erschöpft, hatten 0,0827 Grm. abgegeben, und zwar :

			darin	Sauerst.
Kieselsäure	0,0247 od. in 100 Thln. des Ganzen		0,150	0,078
Schwefels.	0,0097 „ „ „ „ „ „		0,059	0,035
Bittererde	0,0075 „ „ „ „ „ „		0,046	0,018
Kali	0,0270 „ „ „ „ „ „		0,164	0,028
	0,0687.			

Das Verhältnifs der Sauerstoffmengen genügt, um zu zeigen, dafs kieselsaures Kali und schwefelsaure Bittererde in der Lösung enthalten seyn mufsten; doch reicht der Gehalt an Schwefelsäure nicht hin, um die ganze Menge der Bittererde zu sättigen, deren übriger Theil als Chlormagnesium gelöst wurde. Da dieser 0,015 pC. beträgt, so wären noch 0,025 pC. Chlor erforderlich, um damit 0,034 pC. Chlormagnesium zu bilden. Ein mit 10,3155 Grm. vorgenommener Versuch ergab darin 0,007 pC. Chlor; eine Abweichung von der obigen Annahme, welche schon innerhalb der Fehlergränzen des Versuchs liegt, und jene Voraussetzuug um so weniger zweifelhaft machen kann, als ein anderer Theil des Minerals verwendet werden mufste.

Der Zusammenstellung dieser Resultate zufolge waren daher in wässerige Lösung gegangen :

Kieselsaures Kali	0,314 pC.
Schwefelsaure Magnesia	0,090 »
Chlormagnesium	0,034 »

Nach mehrtägiger Behandlung mit heifser concentrirter Chlorwasserstoffsäure hatten sich von 8,7177 Grm. vorher mit Wasser völlig erschöpften Minerals 0,2847 gelöst, und zwar in dieser :

Kieselsäure	0,0072,	entsprechend	0,082 pC.
Schwefelsäure	0,0648,	»	0,743 »
Thonerde Eisenoxyd	0,1457,	»	1,671 »
Kalkerde	0,0100,	»	0,115 »
Magnesia	0,0112,	»	0,128 »
Kali und Verlust,		»	0,527 »

Ein anderer Theil des Gemenges auf gleiche Weise behandelt gab in 5,3055 Grm. :

Kieselsäure	0,0066,	entsprechend	0,124 pC.
Schwefelsäure	0,0305,	»	0,575 »
Thonerde Eisenoxyd	0,0652,	»	1,228 »
Kalkerde	0,0068,	»	0,128 »
Magnesia	0,0039,	»	0,074 »
Kali	0,0206,	»	0,388 »

Die geringe Uebereinstimmung der beiden Analysen, wie die Regellosigkeit der Mengenverhältnisse der Bestandtheile, zeigt deutlich, dafs die Einwirkung der Säure kein anderes Resultat herbeiführt, als die Zersetzung aller in dem Gemenge enthaltenen Theile.

Setzt man das Mineral einer höheren Temperatur aus, so erleidet es einen beträchtlichen Gewichtsverlust. 1,5861 Grm. gaben von 100—280° erwärmt 0,0165 oder 1,04 pC. Wasser

ab. Steigert man die Temperatur bis zur heftigen Glühhitze eines Windofens, so tritt, wie zu erwarten, noch eine weitere Gewichtsabnahme ein. 2,756 Grm., bei 100° getrocknet und anhaltend bis zur Beständigkeit des Gewichtes geglüht, hatten 0,595 Grm. oder 21,589 pC. verloren, und zwar theils Schwefelsäure, theils Wasser, denn in 0,708 Grm. des geglühten Rückstandes, welche, mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, zur Bestimmung der rückgebliebenen Schwefelsäure verwendet wurden, waren nur noch 0,0051 Schwefelsäure enthalten, oder auf 100 Theile des ungeglühten Minerals bezogen 0,565. — Den gefundenen Gesammtgehalt des Minerals an Schwefelsäure mit 16,919 berücksichtigend erhält man die Ziffer der verflüchtigten 16,354, woraus sich der Rest des Glühverlustes mit 5,235 pC. als der Wassergehalt des bei 100° getrockneten Minerals ergibt.

Aber schon bei der Temperatur von 100° hat das Mineral Wasser verloren, das zu dessen Zusammensetzung gehört. Drei bei nahezu gleicher Luftbeschaffenheit vorgenommene Trocknungsversuche führten zu folgendem Ergebnifs:

2,0313 Grm. verloren bei 100° 0,0805, entspr. 3,963 pC.
7,432 » » » » 0,297, » 3,996 »
1,366 » » » » 0,0545, » 3,990 »

d. i. im Mittel 3,983 pC., während 1,21 Grm., bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, nur um 0,0227 Grm. oder 1,876 pC. abgenommen hatten. 2,107 pC. beträgt demnach die Menge des Wassers, welche sich bei 100° verflüchtigt.

Die angeführten Versuche wurden aber alle, wie schon erwähnt, mit bei 100° getrockneter Substanz vorgenommen; es ist daher erforderlich, die erhaltenen Zahlen auf das lufttrockne Mineral zu übertragen, und mit Berücksichtigung dessen, sowie nach Auszeichnung der durch die wässerige Lösung als besondere Verbindungen charakterisirten Theile führt die Zusammen-

stellung der erhaltenen Resultate zu folgender Zusammensetzung des lufttrocknen Minerals :

Kieselsäure	50,711,	darin	Sauerstoff	26,331
Schwefelsäure	16,505,	»	»	9,903
Eisenoxyd	1,130,	»	»	0,339
Thonerde	19,063,	»	»	8,923
Kalkerde	0,558,	»	»	0,159
Bittererde	0,407,	»	»	0,158
Kali	3,974,	»	»	0,674
Wasser	7,231,	»	»	6,428
Kieselsaures Kali . .	0,307			
Schwefelsaure Magnesia	0,088			
Chlormagnesium . . .	0,033			
	100,007.			

Die Regellosigkeit des Gemenges ist in diesen Zahlen ausgesprochen; aber ohne Zweifel besteht dieses Gemenge selbst wieder aus näheren Gruppen theils bestimmter, theils gemengter Verbindungen, deren eine bei den in wässerige Lösung gegangenen Bestandtheilen deutlich abgegränzt erscheint. Die Unterscheidung der übrigen ist schwieriger und unsicherer, weil sie des festen Anhaltspunktes, welchen die Möglichkeit der wirklichen Trennung bietet, entbehrt. Es ist gewifs der gröfste Theil der Kieselsäure ungebunden an Basen, wie es bei der in der löslichen Modification vorhandenen der Versuch beweist. Aber ein Theil derselben mufs mit Eisenoxyd, Kalk- und Bittererde und mit einem Theil der Thonerde verbunden angenommen werden, keine andere Form der Verbindung ist für diese als unlöslich nachgewiesenen Bestandtheile wahrscheinlicher. Kali und Thonerde bilden mit Schwefelsäure eine jener unlöslichen basischen Doppelverbindungen, welche uns die Natur in den Alaunsteinen kennen lehrt. Die oben berechneten Sauerstoffmengen zeigen, dafs der Sauerstoff des Kali's zu dem der Thonerde und der Schwefelsäure sich verhalte wie 1 : 13,239 : 14,693,

Zahlen, welche keine wahrscheinliche Formel begründen. Geht man jedoch in der Verhältnifszahl der Thonerde auf die nächstniedrige, durch 3 theilbare Zahl, d. i. 12 zurück, indem man den dadurch sich ergebenden Rest der Thonerde in kieselsaurer Verbindung annimmt, so stellt sich das Verhältnifs von 1:12:15 heraus, welches sich durch den allgemeinen Ausdruck KO, SO_3 + 4 (Al_2O_3, SO_3) wiedergeben liefse.

Der allgemeine Typus der allen Alaunsteinen eigenthümlichen Zusammensetzung ist auch für diesen Ausdruck bezeichnend, wenn er selbst mit den Formeln, welche für die bisher untersuchten Varietäten aufgestellt wurden, so wenig übereinstimmt, als diese unter sich. Der überwiegende Theil des gefundenen Wassergehaltes mufs ebenfalls dem Alaunsteine angehören, nur ist es unmöglich, ihn genau abzugränzen, da sowohl ein Theil der Kieselsäure als der Salze wasserhaltig seyn mufs. Es ist unläugbar, dafs die Aufstellung einer Formel in dem vorliegenden Falle eine um so mehr schwankende sey, als sich aus der procentischen Zusammensetzung nicht einmal die Mengen der Bestandtheile mit der nöthigen Schärfe entnehmen lassen, welche der angenommenen Verbindung angehören. Der Umstand jedoch, dafs auch dieses Mineral der allgemeinen Eigenschaft der Alaunsteine unterliegt, geglüht Alaun zu bilden, und die daraus sich ergebenden Thatsachen verbreiten wenigstens theilweise Licht über diese fraglichen Verhältnisse. Das Resultat des in dieser Richtung angestellten Versuchs war folgendes:

2,0066 Grm. lufttrocknen Minerals wurden zum schwachen Rothglühen erhitzt — sie verloren dabei 0,1963 Grm. = 9,783 pC. Kochendes Wasser, womit sie vollständig erschöpft wurden, entzog:

Kieselsäure	0,032,	entspr.	0,159	pC.,	mit	Sauerstoff	0,083
Schwefelsäure	0,1778,	„	8,861	„	„	„	5,317
Thonerde	0,0447,	„	2,228	„	„	„	1,043
Bittererde	0,0027,	„	0,135	„	„	„	0,052
Kali	0,0899,	„	4,480	„	„	„	0,761.

Die Kieselsäure findet sich auch jetzt in unveränderter Menge wieder, ein genügender Beweis, dafs sie nur in der Verbindung mit Kali in Lösung gegangen seyn kann. Auch Bittersalz ist wieder gelöst worden. Auf das Chlormagnesium wurde hier wegen der geringen Menge, in der es vorkommt, keine Rücksicht genommen. Beachtet man nach Ausscheidung dieser Salze die Sauerstoffmengen des übrigen Kali's, der Schwefelsäure und der Thonerde, so findet man ihr Verhältnifs wie 1 : 7,041 : 1,423 oder wie 2 : 15 : 3, welches keine andere Deutung zuläfst, als dafs neben Einem Aequivalente Alaun auch Ein Aequivalent ungebundenes schwefelsaures Kali sich gelöst habe. Die Lösung enthielt daher für 100 Theile des Minerals :

Kieselsaures Kali . . .	0,324
Schwefelsaures Kali . .	3,878
$Al_2 O_3$, 3 SO_3 + KO, SO_3	11,267
Bittersalz	0,395.

Erinnert man sich, dafs der Glühverlust 9,783, mithin 2,552 pC. mehr beträgt, als Wasser im Mineral enthalten ist, dafs daher dieser Mehrverlust nur auf Rechnung der Schwefelsäure kommen kann, so wird es klar, dafs sich hier schon in zweiter Reihe eine Zerlegung geltend gemacht habe, als deren gleichzeitiges Ergebnifs das freie schwefelsaure Kali auftritt: der schon gebildete Alaun hatte durch die zu hoch gesteigerte Hitze die gewöhnliche Spaltung in schwefelsaures Kali und eine unlösliche basische Thonerdeverbindung unter Ausscheidung von Säure erlitten. Endlich führen jene Ergebnisse zur weiteren Folgerung, dafs die ganze im Minerale enthaltene Kalimenge der Alaunsteinverbindung angehört, und dafs diese durch Erhitzen so viel Alaun liefern kann, als durch die Gröfse des Kaligehaltes möglicherweise bedingt ist. Die Annahme der Kalimenge in der obigen Formel ist dadurch vollkommen gerechtfertigt; für die des Thonerdegehaltes finden sich zwar auch in diesen Vorgängen keine beweisenden Gründe, aber die Wahrscheinlichkeit hat sie

für sich: sie entspricht der Voraussetzung, dafs ein Theil der Thonerde der kieselsauren Verbindung angehört, sie bedingt in jenem Ausdrucke die weitere Annahme von einfach schwefelsaurer Thonerde, übereinstimmend mit den gewöhnlichen Vorstellungen von der Zusammensetzung der Alaunsteine.

Berücksichtigt man, dafs der Sauerstoffgehalt der bei der letzterwähnten Zerlegung ausgeschiedenen Schwefelsäure 1,531 beträgt, der nach dieser Zerlegung im Minerale rückbleibenden Schwefelsäure, so wie der Thonerde sich auf 7,045 beläuft, so ergibt sich nach Verdoppelung der angenommenen Formel, der verlornen Schwefelsäure und der gelösten Verbindungen, folgendes allgemeines Bild der Zerlegung:

$2\,(KO, SO_3) + 8\,(Al_2O_3, SO_3)$, zerfällt in:

$2\,(KO, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3) + 6\,Al_2O_3, 2\,SO_3$,

bei stärkerem Erhitzen in:

$$\underbrace{SO_3}_{\text{entweicht}} + \underbrace{KO, SO_3 + (KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3)}_{\text{in Lösung}} + \underbrace{7Al_2O_3, 4SO_3}_{\text{im Rückstand.}}$$

Es läfst sich übrigens dieser Vorgang der gewöhnlichen Ansicht über die Zersetzung des Alaunsteins nicht anpassen, welche das Entstehen von Alaun und Thonerde voraussetzt; es bleibt immer eine basisch schwefelsaure Verbindung im Rückstand, selbst wenn, was aber ganz unwahrscheinlich ist, Thonerde gleichzeitig sich ausschiede; mag nun die ursprüngliche Formel sich in der That auf eine bestimmte Verbindung oder auf ein Gemenge bezogen haben. Es wäre überhaupt gewagt, weitergehende Schlüsse auf Formeln gründen zu wollen, deren Bedeutung selbst nichts weniger als ausgesprochen ist. Bei der Gezwungenheit, mit welcher die Aufstellung von Formeln bei allen Alaunsteinen verknüpft ist, bei der geringen Uebereinstimmung dieser Formeln unter sich, wird selbst bei den krystallisirten Varietäten die Vermuthung eine sehr nahe liegende, dafs Verunreinigungen mit ähnlich zusammengesetzten Verbindungen auftreten, welche in den derben Varietäten bei zuneh-

mender Menge und Beimischung von ganz Fremdartigem eigentliche Gemenge bilden, wie es auch die Entstehung dieser Gesteinsarten nicht anders erwarten läfst.

Von den nun festgestellten Gesichtspunkten in der Betrachtung des untersuchten Gemenges ausgehend, liefse sich dessen Zusammensetzung in folgende Verhältnisse zusammenfassen :

0,428 in Wasser lösliche Salze,
37,758 Alaunstein,
54,590 Kieselsäure und kieselsaure Verbindungen,
7,231 Wasser,

welche dessen Charakter als gemengte Gebirgsart, und zwar als jene unter dem Namen Alaunfels bezeichnete, begründen.

Was die Vorgänge bei ihrer Entstehung betrifft, so hat sich ihr Bild scharf in den Thatsachen gezeichnet, welche ihr Ergebnifs sind. Durchgreifend bis zur völligen Zerstörung mufste die Umwandlung seyn, die der Trachyt erlitt, um in dieses Gebilde überzugehen, und der Trachyt ist der Ausgangspunkt : das Vorkommen des Alaunsteins, an den Trachyt gebunden, ein vereinzelter Gang mitten in der meilenweiten, einförmigen Erstreckung seines Gebietes, die noch stets sich wiederholenden ähnlichen Vorgänge im vulkanischen Leben der Jetztwelt, lassen keinen Zweifel darüber. Reich an Alkalien, und zwar sowohl Natron als Kali haltend, mit einem bedeutenden Gehalt an Eisenoxydul und einem weit gröfseren an Kalk als an Bittererde zeigt er, wenigstens in so weit seine Zusammensetzung durch die bisher bekannt gewordenen Untersuchungen ermittelt ist, keine besonderen Eigenthümlichkeiten von ähnlichen Gesteinen anderer Gegenden; theilweise durch Säuren zerlegbar gibt er, einem qualitativen Versuche zufolge, selbst an kohlensäurehaltiges Wasser mit Leichtigkeit Alkalien, Eisenoxydul, Bittererde und Kalkerde, und zwar diese in überwiegender Menge ab. Im Alaunstein fehlen manche dieser Bestandtheile ganz, die relative Menge anderer ist geändert : das Natron ist völlig verschwunden,

vom Eisenoxydul finden sich kaum bemerkbare Spuren dem Eisenoxyd beigemengt, welches in den dunkleren Farbentönen mancher Varietäten hervortritt, — Kalk und Bittererde sind in weit geringerer und nahezu gleicher Menge vorhanden. Wenn das gänzliche Fehlen von Bestandtheilen nur bei völliger Zerstörung des Trachytes, bei vollständiger Entfernung der in lösliche Verbindungen übergegangenen Theile durch erschöpfende Auslaugung erklärlich ist, so war die Erhaltung des Kali's nur durch die gleichzeitige Bildung von unlöslichen Doppelverbindungen mit basischem Thonerdesalz möglich. Die reichlichen Ausscheidungen dieser, wie der freigewordenen Kieselsäure haben sich wieder zum festen Gestein verkittet, die Räume wieder ausgefüllt, welche durch die Zerstörung entstanden waren, sich ablagernd an das zellige Gerippe der früheren Masse; aber dieses bildete nicht das der Zerstörung entgangene Trachyt, sondern seine der weiteren Zerlegung nicht mehr fähigen Theile, dem zerstörenden Mittel widerstehende kieselsaure Verbindungen, und diese nach und nach immer mehr verschwundene Zellenstruktur des Gesteins, wurde sie gleich durch in noch späterer Periode erfolgte Ausscheidungen vollends verwischt, ist in der sichtbaren Ungleichartigkeit des Gemenges in den mit durchsichtiger Kieselmasse ausgefüllten Höhlungen noch unverkennbar; sie rechtfertigt und erfordert die Annahme einer jenen Ueberresten entsprechenden Gruppe in der Zusammensetzung des Alaunsalzes.

Neben der Schwefelsäure, welche in letzter Reihe die Zerstörung bewirkte, weist das Verschwinden der durch sie entstandenen löslichen Salze dem Wasser einen nicht minder wesentlichen Antheil an der Umwandlungsgeschichte des Gebildes zu. Weniger das Resultat stürmischer Gasexhalationen, als das Erzeugnifs nachhaltig wirkender Suffionenwasser liegt vor uns, übereinstimmend mit noch unter unsern Augen sich erneuenden Erscheinungen, vollkommen den Bedingungen entsprechend,

welche wir als die der Bildung jener basischen Thonerdeverbindungen günstigen kennen. Damit war aber nur die erste, wenn auch wesentlichste Periode in der Entstehung der Felsart geschlossen. Vielleicht lange nach dem Aufhören der Suffionenthätigkeit benetzten dieselben Stellen die Wasser alkalischer Kieselquellen, Fugen und Oberfläche des Alaunsteins mit Kieselsinter verglasend; das zurückgebliebene kieselsaure Alkali hat sich als ihre Spur noch erhalten. Jetzt ist die Quellenthätigkeit in dieser Höhe des Gebirges gänzlich versiegt; nur am Fuse dringen noch an Kohlensäure reiche Mineralquellen hervor.

In dieser Gegend findet sich noch ein eigenthümliches Gestein, dessen Bildung mit jenen allgemeinen Veränderungserscheinungen in Zusammenhang zu stehen scheint. Ein Block desselben, unter den Alaunsteintrümmern liegend, unterschied sich im äuseren Ansehen nur durch dunkler röthliche Färbung von diesen. Auch bei näherer Betrachtung zeigte es das Aussehen des Alaunsteins, nur intensivere Färbung, matteren, stellenweise gar keinen Glanz, porösere Struktur, ein spec. Gewicht von 2,305, zahlreiche Sprünge und Risse im Innern; es klebt an der Zunge und entwickelt Thongeruch beim Anhauchen. Letztere Eigenschaften, die es mit den Thonarten und überhaupt mit allen jenen Gebilden gemein hat, welche die Ueberreste zerstörter thonerdehaltiger Gesteine sind, deuten auf dessen ähnlichen Ursprung hin, eine Vermuthung, die durch die Zusammensetzung an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

1,423 Grm., bei 100° getrocknet, verloren durch Glühen 0,033 oder 2,319 pC.

2,048 Grm., ebenfalls bei 100° getrocknet, enthielten:

Kieselsäure	1,8289	Grm.,	entsprechend	89,302 pC.
Eisenoxyd	0,0990	»	»	4,834 »
Thonerde	0,0637	»	»	3,110 »
Magnesia	0,0026	»	»	0,127 »
Kalkerde	0,0028	»	»	0,137 »
Wasser	—	»	»	2,319 »
				99,829.

Gegen ein Ende des Blocks zu zeigte sich das Gestein bei zunehmender Intensität der röthlichen Färbung von vielen Sprüngen zerrissen, welche von einem Drusenraum auszugehen schienen, an dessen Begränzung das Gestein losgebrochen war. Diesen, aus der Ueberkleidung der Wandungen zu schliefsen, erfüllte eine weifslich graue Masse, welche sich in die Risse des Nebengesteins hineinzieht und an den Berührungsstellen damit innig, aber noch wohl unterscheidbar verwachsen ist. Hart, spröde, concentrisch, schalig sich ablösend, von mattem, sehr feinkörnigem Bruche, hat sie vollkommen das Aussehen der eingetrockneten gelatinösen Thonerdeniederschläge, und in der That weist sie die Analyse auch als ein sehr kieselsäurereiches Thonerdesilikat aus.

0,1265 Grm. verloren bei 100° 0,009 = 7,114 pC.

0,1175 Grm., bei 100° getrocknet, durch Glühen 0,0065 = 5,532 pC.

1,4185 Grm., bei 100° getrocknet, enthielten :

			im lufttrocknen Mineral
Kieselsäure .	1,1175 =	78,78 pC.	73,17
Thonerde .	0,1800 =	12,68 „	11,78
Wasser	5,53	„	12,25
Kalk, Magnesia und Verlust	2,99	„	2,78
	100,00		100,00.

Erinnert man sich des Verhaltens der Thonerdelösungen durch Zusatz von kieselsaurem Alkali, vollständig in Verbindung mit Kieselsäure gefällt zu werden, so wird eine natürliche Vorstellung von der Bildung des Minerals um so näher liegen, als das Auftreten von kieselsaurem Kali in dieser Gegend eine erwiesene Thatsache ist. Berücksichtigt man ferner, dafs das Nebengestein, insofern es als Ueberrest einer zerstörten Felsart erscheint, nur von Trachyt oder Alaunfels, da nur diese in der Gegend sich finden, kurz, wie es auch die Zusammensetzung beweist, nur von einem thonerdehaltigen Gestein herrühren kann,

so mufste diese Zerstörung von der gleichzeitigen Bildung von Thonerdelösungen nothwendig begleitet seyn, war sie nun durch welche Erscheinungen immer veranlafst.

Vergleicht man die procentische Zusammensetzung der im Alaunfelse als nicht weiter zerlegbar vom Trachyt herrührend angenommenen Gruppe der Kieselsäure und der kieselsauren Verbindungen mit der Zusammensetzung des oben erwähnten Gesteins, ohne Berücksichtigung des Wassergehaltes berechnet, und zwar erstere bestehend aus :

		letztere aus :
Kieselsäure	92,894	91,422
Eisenoxyd	3,271	4,949
Thonerde	2,071	3,184
Kalkerde	1,022	0,140
Bittererde	0,746	0,130,

so läfst sich eine gewisse Uebereinstimmung beider nicht läugnen, welche nur in einem gröfseren Gehalte an Eisenoxyd im letzteren, an Kalk- und Bittererde in ersterer eine geringe Abweichung zeigt, welche um so weniger Bedeutung haben kann, als jener mit der bei Zerlegung von Eisenoxydulsalzen gewöhnlichen Ausscheidungen, dieser aber mit dem Umstande im Einklange steht, dafs sich in dem oben erwähnten Thonerdesilikat auch Kalk- und Bittererde wiederfinden, und ihre relative Menge selbst im Rückstande nahezu dieselbe geblieben ist, wie in der Verbindung des Alaunfelses. Ohne auf diese Umstände gröfsern Werth legen zu wollen, den man ihnen auch wegen Mangel beweisender Zwischenglieder nicht beimessen kann, so bleiben sie insofern zu berücksichtigen, als auch hier dieselbe Gruppe der Zerlegung widerstehend hervortritt, mag nun hier die Zerstörung den Trachyt, oder was nach dem äufseren Ansehen zu schliefsen, sowie nach den rückgelassenen Spuren von Schwefelsäure das Wahrscheinlichere ist, den Alaunfels betroffen haben, der, wenn auch nur allmälig, doch selbst durch kohlensäurehaltiges Wasser

zerlegt wird, und mag sie die Folge welcher Einwirkung immer gewesen seyn, die nur eine andere als jene seyn mufs, welche die Entstehung des Alaunsteins bedingt hat; immerhin bildet der Vorgang einen Grund der Berechtigung mehr, jene Gruppe, und zwar selbst mit den Mengenverhältnissen ihrer Bestandtheile, auch als im Alaunfelse bestehend anzunehmen.

Ueber den Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle;

von *F. Zamminer.*

Der Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle kann entweder durch unmittelbare Messung gefunden, oder aus den drei characteristischen Brechungscoëfficienten, d. h. aus den Brechungscoëfficienten derjenigen Strahlen berechnet werden, deren Schwingungen den Aether in der Richtung der drei Elasticitätsaxen in Bewegung setzen. Die grofse Schwierigkeit, welche darin liegt, hinlänglich grofse und reine Krystalle solcher Mineralien zu erhalten, bei welchen sich die angeschliffenen Prismenflächen an der Luft unverändert erhalten, ist ohne Zweifel der Grund, warum die Messung jener characteristischen Brechungscoëfficienten bis jetzt nur an zwei optisch zweiaxigen Krystallen, dem Arragonit und dem farblosen Topase ausgeführt worden ist. Die grofse Genauigkeit, welche bei diesen Messungen von Rudberg *) erreicht wurde, liefs erwarten, dafs die Vergleichung der aus den Brechungscoëfficienten berechneten Axenwinkel mit den unmittelbar gemessenen eine erwünschte Bestä-

*) Pogg. Annal. XVII, 1.

tigung der Theorie der doppelten Strahlenbrechung bieten würde und Rudberg hat es auch keineswegs versäumt, diese Vergleichung vorzunehmen. Er fand die gehoffte Uebereinstimmung nicht. Um nicht sämmtliche Zahlen der Rudberg'schen Abhandlung zu reproduciren, beziehe ich das Folgende nur auf den Strahl der Linie D des Spectrums. Es sey 2α der berechnete Winkel der optischen Axen, $2\alpha'$ der Winkel der aus dem Krystall getretenen Strahlen, welche sich innerhalb längs der optischen Axen bewegten, $2a$ endlich der unmittelbar beobachtete Winkel, so ergiebt sich folgende Vergleichung :

	2α	$2\alpha'$	$2a$	
Arragonit	19° 37′ 8″	33° 17′ 46″	32°	Rudberg
			31° 43′	Zamminer
Topas	56° 37′ 30″	99° 52′ 46″	120° 14′ 20″	Brewster
			118° 47′ 44″	Biot
			116° 32′ 46″	Zamminer.

Wie man sieht, ist der beobachtete Winkel gegen den berechneten bei dem Arragonit zu klein, bei dem Topase bedeutend zu grofs. — Rudberg hat diese Abweichung nicht zu erklären vermocht und nur darauf hingedeutet, dafs die Messung der Axenwinkel überhaupt nicht mit grofser Schärfe ausgeführt werden könne und dafs namentlich eine Quelle der Ungenauigkeit darin liege, dafs die beiden Strahlen, welche längs einer optischen Axe fortgehen, nicht unter gleichem Winkel austreten und demnach nicht zur Interferenz kommen. Allein dieser Umstand will hier nur wenig sagen, da die Abweichung beider Strahlen bei ihrem Austritte beim Topase nur etwa ½ Grad beträgt und beim Arragonit, wo sie bis über 2 Grade hinaussteigt, gar nicht auf die der Erklärung günstige Seite fällt. Da der aufserordentliche Strahl, welcher längs der Axe geht, bei den positiv, wie bei den negativ zweiaxigen Krystallen der stärker gebrochene ist, so hätte die Beobachtung hiernach

den Axenwinkel des Arragonits eher zu grofs, als zu klein ergeben müssen.

Neuerdings ist Wilde *) wieder auf diesen Gegenstand zurückgekommen und hat eine Berichtigung der Rudberg'schen Rechnungen zu geben versucht, welche ich jedoch weder als eine Berichtigung zu erkennen, noch in Harmonie mit der Theorie der doppelten Strahlenbrechung zu bringen vermag. Ohne darauf einzugehen, wie die aus der Fresnel'schen Theorie hervorgehenden Formeln in die Sprache der Emanationshypothese zu übersetzen seyen, möchte ich die folgenden Sätze in Erinnerung bringen.

Senkrecht auf den Kreisschnitten der Elasticitätsfläche stehen die Richtungen, nach welchen sich ebene Wellen fortpflanzen, ohne in ihrem Polarisationszustande geändert oder zerlegt zu werden. Es sind diefs die von Fresnel sogenannten *wahren optischen Axen*. Ist der Winkel derselben 2β, so hat man, wenn n, n', n'' die 3 characteristischen Brechungscoëfficienten sind, und $n'' > n' > n$:

für negative Krystalle : für positive Krystalle :

$$\sin {}^2\beta = \frac{n^2}{n'^2} \cdot \frac{n''^2 - n'^2}{n''^2 - n^2}; \quad \sin {}^2\beta = \frac{n''^2}{n'^2} \cdot \frac{n'^2 - n^2}{n''^2 - n^2}.$$

Senkrecht auf den Kreisschnitten des Wellenflächenellipsoids stehen die Richtungen, nach welchen sich der ordentliche und aufserordentliche Strahl im doppelbrechenden Krystall mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen. Es sind diefs die von Fresnel sogenannten *scheinbaren optischen Axen*, und wenn der Winkel derselben 2α genannt wird, so hat man :

für negative Krystalle : für positive Krystalle :

$$\sin {}^2\alpha = \frac{n''^2 - n'^2}{n''^2 - n^2}; \quad \sin {}^2\alpha = \frac{n'^2 - n^2}{n''^2 - n^2}.$$

Rudberg hat sich bei Berechnung der Axenwinkel aus seinen

*) Pogg. Ann. LXXX, 225.

Brechungscoëfficienten ganz mit Recht der letzteren Formeln bedient, da es doch wohl unter allen Umständen Strahlen sind, was man sieht, und nicht Wellebenen. Die Berichtigung, welche Wilde versucht hat, besteht darin, dafs er für die letzteren Formeln diejenigen substituirte, welche für die sogenannten wahren optischen Axen gelten. Allerdings ist der Winkel 2β für die negativen Krystalle immer etwas kleiner, für die positiven etwas gröfser, als der Winkel 2α, allein, abgesehen von der Zulässigkeit der ganzen Betrachtung, reicht der Unterschied bei Weitem nicht aus, um die vermifste Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung herzustellen. Anstatt des von Rudberg berechneten Winkels der scheinbaren optischen Axen von etwa 56°, findet Wilde nunmehr den Winkel der wahren optischen Axen zu 57°, während die Beobachtung etwa 64° ergiebt. Es ist also hiermit nicht viel gewonnen und schon hierdurch hätte Wilde aufmerksam werden müssen, dafs der von ihm eingeschlagene Weg nicht der richtige sey.

Der Axenwinkel des Topases für den Farbenstrahl D wird nach der obigen Formel :

$$\sin^2\alpha = \frac{(1{,}61375)^2 - (1{,}61161)^2}{(1{,}62109)^2 - (1{,}61161)^2} = \frac{0{,}006903}{0{,}030645}$$

$$= 0{,}225257$$

$$\sin\alpha = 0{,}4746 \ldots \qquad \alpha = 28^\circ\ 20'.$$

Da sich in der Differenz 0,006903 die Fehler der Messungen von n′ und n vereinigen, so sieht man, wie unsicher überhaupt die Berechnung eines Axenwinkels aus den Brechungscoëfficienten seyn mufs. Um diefs noch deutlicher einzusehen, kehren wir das Problem um und berechnen, indem wir den gemessenen Axenwinkel von 63° 40′ und die Rudberg'schen Coëfficienten n und n″ als bekannt zu Grunde legen, den Werth von n′ aus der oben angewendeten Formel. Es ergiebt sich dann n′ = 1,61422, anstatt 1,61375, wie Rudberg fand, also ein Unterschied von 0,00047. Die Fehler in den Messungen Rudberg's

sind nun zwar bei Weitem nicht so grofs, dagegen können Fehler von dieser Gröfse aus einer unrichtigen Neigung der Prismenflächen und der brechenden Kante gegen die Elasticitätsaxen allerdings entstanden seyn. Der beste Beweis hierfür ist, dafs Rudberg selbst anführt *), dafs bei dem Arragonit und demjenigen Spectrum, dessen Polarisationsebene senkrecht ist gegen die mittlere Elasticitätsaxe, die Brechungscoëfficienten der Prismen Nr. 1 und Nr. 2 von denjenigen des Prismas Nr. 3 um etwa 0,00040 abweichen. Rudberg behielt die gut überein stimmenden Zahlen für die Prismen Nr. 1 und Nr. 2 bei und schlofs die am Prisma Nr. 3 gefundenen Werthe aus. Es ist zu bedauern, dafs dieser Forscher die Berechnung der Axenwinkel nicht auch mit den letztern Zahlen vorgenommen hat, denn sie scheinen in der That, trotz des an dem betreffenden Prisma bemerkten Fehlers, die richtigeren zu seyn. Ich erhalte bei Zugrundelegung des Coëfficienten $n' = 1{,}68190$ anstatt $n' = 1{,}68157$, den scheinbaren Axenwinkel des Arragonits für den Strahl $D = 31° 58' 46''$, also nur $\frac{1}{4}$ Grad gröfser, als mein aus 10maliger Repetition hervorgegangenes Beobachtungsresultat und genau übereinstimmend mit dem von Rudberg selbst gemessenen Axenwinkel. Bei dem Topase konnte Rudberg für jede Polarisationsrichtung nur über ein einziges Prisma verfügen und es ist daher hier, da jede Controle ausgeschlossen war, noch viel leichter möglich, dafs Fehler in den Coëfficienten von der bezeichneten Gröfse aus einer unrichtigen Lage der Prismenflächen entstehen konnten. — Es ist demnach aus jener Discordanz ein Zweifel gegen die Theorie in keiner Weise abzuleiten; es wäre vielmehr zu verwundern, wenn bei den unvollkommenen Mitteln, welche bis jetzt zu Gebote standen, um die richtige Lage der Prismenflächen, namentlich für den Brechungscoëfficienten n', zu sichern, nicht ähnliche Abweichungen

*) Pogg. Ann. XVII, 15.

aufgetreten wären. Am Wenigsten aber dürfte Rudberg der Vorwurf einer unrichtigen Anwendung der Theorie treffen.

Ueberhaupt scheint es mir, bei der grofsen Schwierigkeit, die zu Prismen geeigneten Krystallstücke zu erhalten, vortheilhaft, die Bestimmung der Brechungscoëfficienten nur für eine Polarisationsrichtung direct vorzunehmen, also etwa den Werth von n für die 7 Hauptstrahlen an dem Prisma zu messen und diese Messung an mehren Prismen zu controliren, dann aber die Werthe der Quotienten $\frac{n}{n'}$, $\frac{n}{n''}$ oder $\frac{n'}{n''}$, durch Untersuchung der Interferenzfarben zu bestimmen, welche Platten senkrecht auf die Mittellinie und solche parallel der Mittellinie und senkrecht oder parallel der Ebene der optischen Axen geschliffen, im polarisirten Lichte geben. Man hat dann nur die Dicke der Platte mit dem Sphärometer zu messen und die Interferenzfarbe, ähnlich wie diefs Müller *) gethan, prismatisch zu zerlegen, um die Lage der dunkeln Streifen im Spectrum kennen zu lernen. Ich hoffe demnächst an einem Beispiele zu zeigen, dafs man auf diesem Wege jede nur wünschenswerthe Genauigkeit erreichen kann.

Ich füge noch die Werthe einiger Axenwinkel bei, welche ich kürzlich gemessen und deren Werthe nicht mit den seither angenommenen Zahlen übereinstimmen :

Krystall	Zahl der Repetit.	Resultat der Repetit.	α'	α
Topas	5	588° 26′	117° 41′ 12″	64° 12′
	10	1159° 45′	115° 58′ 33″	63° 24′
Arragonit	10	317° 9′	31° 42′ 54″	
Salpeter	5	47° 12′ 20″	9° 26′ 30″	6° 10′
Schwerspath	5	322° 55′	64° 35′ 30″	

Bei diesen Messungen war die Krystallplatte über dem Centrum eines Repetitionskreises so angebracht, dafs die Mittel-

*) Pogg. Ann. LXIX, 98; LXXI, 91.

linie horizontal gerichtet war. Zwei Nikols dienten zum Polarisiren und Analysiren des Lichtes; der vordere Nikol war an den Endflächen mit Verticalfäden versehen, welche dem Auge eine unveränderliche Sehrichtung sicherten. Man liefs bei jeder Einstellung den Verticalfaden durch die Mitte des ungefärbten Raumes schneiden, welcher sich zunächst der Axe findet. Für den Salpeter wurde die Messung unter Anwendung eines rothen Glases wiederholt, welches fast homogenes Licht gab. Eine zehnmalige Repetition ergab 93° 35′ 20″, der einfache Winkel ist demnach 9° 21′ 32″ für den rothen Strahl.

Ueber die Bildung von Ammoniak aus Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft, nach Mulder; von *Th. Fleitmann.*

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung *) giebt Mulder neue Belege für die von ihm schon früher beobachtete Bildung von Ammoniak, wenn der Stickstoff der Luft mit Wasserstoff im Status nascenti zusammentrifft.

Unter anderen Beispielen, die angeführt werden, ist es namentlich die Verbindung des Stickstoffs mit dem Wasserstoff von Schwefelwasserstoff, wenn letzterer mit atmosphärischer Luft gemengt einer Temperatur von 45—50° bei Gegenwart von einem mit verdünnter Salzsäure befeuchteten porösen Körper ausgesetzt wird. Während die Erfahrung lehrt, dafs, wenn Schwefelwasserstoff der oxydirenden Wirkung der Luft ausgesetzt wird, der Sauerstoff sich zunächst auf den Wasserstoff unter Abscheidung von Schwefel wirft, soll nach Mulder bei diesem Vorgang der umgekehrte Fall eintreten; es soll der Schwefel zuerst oxydirt werden und der dadurch frei werdende Wasserstoff mit dem Stickstoff der Luft in Verbindung treten.

Da die Versuche Mulder's in einer viel gelesenen Zeitschrift aus den Scheik. Onderz. Aufnahme gefunden, so habe ich es nicht für unnöthig gehalten, dieselben zu wiederholen.

Zu porösen Körpern wählte Mulder Holzkohle oder Bimsstein. In mehreren durch Altheer wiederholten Versuchen erhielt

*) Scheik. Onderz. 5 Deel, p. 404 und Journ. für pract. Chem. Bd. L, S. 431.

er auf 10 C. Decimeter Luft (die Menge Schwefelwasserstoff ist nicht angegeben) 0,404—0,698 Grm. Platinsalmiak.

Die Holzkohlen, die ich zum Versuch verwandte, wurden mehrere Tage hindurch wiederholt, zuerst mit concentrirter, zuletzt mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, um sowohl das in den Poren enthaltene Ammoniak, als die löslichen Salze der Aschenbestandtheile vollkommen zu entfernen. Die Kohlen wurden sofort nach der Reinigung, ohne aus dem Gefäfse zu kommen, mit Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft nach Mulder's Vorschrift zusammengebracht. Beides wurde vorher mittelst eines Liebig'schen Kugelapparates durch verdünnte *) Schwefelsäure sorgfältig gewaschen und das Zusammenströmen so geleitet, dafs Luft und Schwefelwasserstoff in annähernd gleicher Menge in das Mischungsgefäfs traten. Letzteres, ein Glaskolben, wurde in einem Wasserbade bei einer Temperatur erhalten, die während der Versuchsdauer von 40—60° schwankte.

Ich setzte den Versuch zwei Tage lang fort und leitete in dieser Zeit 15—18 Cubikdecimeter Luft und ein etwas geringeres Volum Schwefelwasserstoff zusammen. Das Gewicht der Kohle betrug circa ¼ Pfund; der nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs mit Platinchlorid eingedampfte Auszug der Kohle liefs nach Behandlung mit absolutem Alkohol kaum wahrnehmbare Spuren eines gelben Platinsalzes zurück und bestand gröfstentheils aus einem farblosen Salze, das sich bei nachheriger Prüfung als Gyps erwies und dessen Bildung in dem Versuch hinlängliche Erklärung findet.

Die ganze Menge des auf einem gewogenen Filter filtrirten Rückstandes betrug aber 0,0210 Grm. und verlor beim Glühen 0,0060 Grm.

Mulder bekam bei einer beinahe gleichen Menge von Kohlen, 10 Cubikdecimeter Luft und 3—4stündiger Wirkung, das dreifsigfache Gewicht meines Gesammtrückstandes an, nach seinen Angaben, reinem Platinsalmiak.

Mulder hat das Wasser, die Salzsäure und selbst die zum Waschen der Luft und des Schwefelwasserstoffs gebrauchte Schwefelsäure auf einen Gehalt an Ammoniak geprüft. Dafs ein Gleiches mit dem Platinchlorid geschehen und dafs er sich vergewissert, dafs die zum Waschen gebrauchte Schwefelsäure keine Salpetersäure enthalten, ist dagegen nicht angegeben.

*) Gründe, die jedem Chemiker bekannt sind, bewogen mich, zum Trocknen des Schwefelwasserstoffs nicht concentrirte Schwefelsäure zu nehmen, wie Mulder angiebt.

Ausgegeben den 23. November 1850.

ANNALEN
DER
CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVI. Bandes zweites Heft.

Jahresbericht

zur Ergänzung der im Jahr 1850 in den Annalen erschienenen Abhandlungen und Entdeckungen im Gebiete der Physik, Chemie und Pharmacie.

A. Physik.

Mechanische Ausdehnung von Flüssigkeiten. — Condensation von Gasen.

Berthelot *) hat die Beobachtung gemacht, dafs, wenn man ein Capillarrohr, welches einerseits geschlossen, andererseits in eine feine Spitze ausgezogen ist, bei 28 bis 30° C. mit Wasser füllt, dann auf 18° abkühlt, so dafs einige Luft eintritt, zuschmilzt und wieder auf 28° und zu noch höherer Temperatur erwärmt, die eingeschlossene Luft sich vollständig auflöst. Wenn man dann abermals auf 18° abkühlt, nimmt das Wasser fortwährend den ganzen Raum der Röhre ein, behält also von 28° bis zu 18° die nämliche Dichte bei. Durch Be-

*) Ann. chim. phys. [3] XXX, 232.

netzen der Röhre mit einigen Tropfen Aether kann man noch weiter abkühlen, dann bedarf es aber nur der leichtesten Erschütterung, damit plötzlich mit einem schwachen Geräusch und merklicher Erschütterung, wie beim Kochen, das im Wasser gelöste Gas frei wird und alsbald das frühere Volum wieder einnimmt. — Man kann den Versuch mit der Wärme der Hand anstellen, wenn man nur die Luftblasen durch Schütteln ins Innere der Flüssigkeit bringt. So lange noch eine Spur von Gas unaufgelöst geblieben ist, erscheint beim Abkühlen sogleich alles Gas wieder, und zwar an den Punkten, wo noch unaufgelöste Blasen zurückgeblieben sind, gleichgültig an welchen anderen Punkten die Gasblasen sich auflösten. Wenn man die Luft in dem fein ausgezogenen Theile sitzen liefs, so löste sie sich selbst bei Erhitzung des Wassers auf 75°, was einem Drucke von 400 Atmosphären entsprach, nicht vollständig auf. — Berthelot hat den Versuch mit einer grofsen Menge alkalischer, saurer und neutraler Flüssigkeiten wiederholt und mit gleichem Erfolge. Nur mit Quecksilber gelang der Versuch nicht, auch wenn die Luftblase mehre Tage einem Drucke von 200 bis 300 Atmosphären ausgesetzt blieb. Die Erscheinung scheint vorzugsweise gut mit sehr leicht flüssigen Substanzen zu gelingen. Sie enthält zwei verschiedene Momente, einmal die Uebersättigung der Flüssigkeit durch das Gas, welche durch eine Erschütterung leicht aufgehoben wird, und die gezwungene Ausdehnung, welche die Flüssigkeit bei der sinkenden Temperatur behauptet und bei welcher die Abweichung von der gewöhnlichen Dichte beim Wasser bis zu $\frac{1}{420}$, beim Alkohol bis zu $\frac{1}{98}$, beim Aether bis zu $\frac{1}{59}$ geht. Um durch Druck einen gleich grofsen Effect im umgekehrten Sinne hervorzubringen, wäre ein Druck von 50 Atmosphären beim Wasser, von 150 Atmosphären beim Aether erforderlich. — Berthelot brachte die Erscheinung der gezwungenen Ausdehnung auch mit völlig luftfreiem Wasser hervor, mit welchem ein Capillar-

rohr nach längerem Auskochen gefüllt wurde. Nachdem die Spitze in höherer Temperatur zugeschmolzen war, erfüllte beim Abkühlen das Wasser noch längere Zeit den ganzen Raum. Die Adhäsion an der Röhrenwand scheint die Ursache der Erscheinung zu seyn.

Berthelot *) empfiehlt eine in eine Spitze ausgezogene Glasröhre mit sehr dicken Wänden, um darin durch den Druck einer sich ausdehnenden Flüssigkeit Gase flüssig zu machen **); das Rohr wird mit Quecksilber oder Schwefelsäure gefüllt und die offene Spitze dann in den Strom des Gases gebracht, welches comprimirt werden soll. Man erhitzt die Röhre und kühlt wieder ab, so dafs etwas Quecksilber aus- und Gas dafür eintritt, und schmilzt dann zu. Erhitzt man auf's Neue, so erreicht man bald einen Punkt, bei welchem das Gas flüssig wird. Chlorgas wurde bei Berthelot's Versuchen bei 50°, Kohlensäure bei 55° flüssig. Durch Abkühlen und wieder Erhitzen kann man den Versuch beliebig oft wiederholen, ohne die geringste Gefahr, da sich die Röhre, wenn sie springt, immer an ihrem weiteren Ende, wo sich das Quecksilber befindet, ohne Explosion spaltet. — Die flüssige Kohlensäure berührte sich mit dem Quecksilber und jede Spur von Gas war verschwunden. Erhitzte man von 58° weiter auf 100°, so nahm, trotz des bedeutend erhöhten Druckes, die flüssige Kohlensäure das doppelte und dreifache Volum ein, ohne eine Spur theilweiser Verdampfung zu zeigen. — Berthelot versuchte auch Stickoxydgas, Kohlenoxydgas und Sauerstoffgas flüssig zu machen, doch ohne Erfolg, obgleich der Druck höchst wahrscheinlich bis auf 780 Atmosphären gewachsen war.

---

*) Ann. chim. phys. [3] XXX, 237.

**) Dieselbe Methode ist bereits von Bunsen angewendet worden. Pogg. Ann. XLVI, 97.

Abhängigkeit der Festigkeit von der Temperatur.

Baudrimont *) hat die Festigkeit verschiedener Metalle, nämlich von Kupfer, Gold, Platin, Silber, Palladium und Eisen bei drei verschiedenen Temperaturen, bei 0°, 100° und 200°, welche durch schmelzendes Eis, durch ein Wasserbad oder ein Oelbad hergestellt wurden, untersucht. Die Resultate waren folgende :

Metalle	Durchmesser der Drähte bei 16° in Mm.	Querschnitt in Quadratmillim.	Festigkeit bei 0°	Festigkeit bei 100°	Festigkeit bei 200°	Festigkeit für 1mm Querschnitt bei 0°	Festigkeit für 1mm Querschnitt bei 100°	Festigkeit für 1mm Querschnitt bei 200°
			Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Gold . . .	0,41250	0,13364	2546	2107	1750	19051	15766	13094
			2459	2035	1722	18400	15224	12878
Platin . . .	0,41000	0,13202	3040	2696	2392	23026	20421	18118
			2987	2546	2281	22625	19284	17277
Kupfer . . .	0,48000	0,18095	4585	3990	3590	25338	22050	19839
			4542	3958	3296	25100	21873	18215
Silber . . .	0,39825	0,12456	3565	3055	2329	28620	24526	18705
			3528	2898	2314	28324	23266	18577
Palladium . .	0,39750	0,12409	4590	4083	3625	36983	32871	29212
			4527	4031	3360	36481	32484	27077
Eisen . . .	0,17500	0,02405	5046	4835	5130	209813	201039	213305
			4940	4611	5057	205405	191725	210270

Bei jedem Metalle sind zwei Werthe angegeben, nämlich jedesmal der gröfste, welcher bei verschiedenen Wiederholungen des nämlichen Versuchs erhalten wurde, und das Mittel aus allen Versuchen. Es ergeben sich folgende Schlüsse : 1) Die Festigkeit der Metalle ist mit der Temperatur veränderlich und zwar nimmt jene im Allgemeinen ab, wenn diese zunimmt. — 2) Beim Silber ändert sich die Festigkeit rascher, beim Kupfer, Gold, Platin und Palladium weniger rasch, als die Temperatur.

*) Ann. chim. phys. [3] XXX, 304.

— 3) Das Eisen bietet eine Besonderheit dar, indem es zwar bei 100° eine geringere Festigkeit hat, als bei 0°, dagegen bei 200° eine gröfsere als bei 100°.

Das Aneroïdbarometer.

Das Aneroïdbarometer bietet in der Bequemlichkeit der Handhabung und des Transports so grofse Vorzüge dar, dafs es von Interesse ist, zu wissen, bei welchen Beobachtungen seine Genauigkeit ausreicht, um es an der Stelle des Quecksilberbarometers zu gebrauchen. Lovering *) verglich den Gang eines Aneroïdbarometers zunächst unter der Glocke der Luftpumpe bei Verdünnung und Verdichtung der Luft mit dem Stande des Quecksilberbarometers. Der Spielraum des Aneroïdbarometers lag zwischen 20 und 31 Zoll Quecksilber. Die nachfolgende Tabelle zeigt, wie es sich innerhalb desselben bei einer der angestellten Versuchsreihen gegen das Quecksilberbarometer verhielt.

Veränderungen im Stande

des Aneroïdbarom.	des Quecksilberbarom.	Unterschied
10,42	20,721	— 10,301
10,40	19,338	— 8,938
10,38	18,236	— 7,856
10,38	17,294	— 6,914
10,36	16,282	— 5,922
10,30	15,030	— 4,730
10,02	10,140	— 0,120
9,60	9,268	+ 0,332
8,68	8,246	+ 0,434
7,72	7,224	+ 0,496
6,79	6,332	+ 0,458
5,61	5,270	+ 0,340
4,49	4,208	+ 0,282
3,50	3,256	+ 0,244
2,36	2,254	+ 0,106.

*) Sill. Amer. Journ. [2] IX, 249.

Man sieht, dafs das Aneroïdbarometer anfangs, bei kleinen Veränderungen, etwas rascher geht als das Quecksilberbarometer; dann aber, wenn man in die Nähe der Grenze des Spielraums des ersteren kommt, bleibt es zurück, die Differenzen ändern ihr Zeichen und wachsen rasch. Hier hört das Aneroïdbarometer auf, brauchbar zu seyn. — Weiter verglich Lovering den Gang des Aneroïdbarometers mit dem des Quecksilberbarometers bei den gewöhnlichen Veränderungen des atmosphärischen Druckes. Die Angaben des ersteren Instrumentes waren fast immer etwas niedriger, im Mittel um 0,04 Zoll. Bringt man diese Gröfse als Correction an, so belaufen sich die unregelmäfsigen Abweichungen noch auf höchstens 0,07 Zoll, im Mittel noch auf 0,033 Zoll. Das Aneroïdbarometer zeigte sich nicht ganz unabhängig von dem Einfluss der Temperatur. Es wurde fünfmal bei 0° und bei 60° der Stand des Zeigers beobachtet und $\frac{1}{30}$ des Unterschiedes = 0,0021 Zoll als Correction für 1° Temperaturveränderung an jeder Ablesung angebracht.

Endlich verglich Lovering noch die Genauigkeit, mit welcher der Zeiger auf den früheren Stand zurückkehrte, wenn die Luft unter der Glocke der Luftpumpe zuerst ausgepumpt und dann wieder zugelassen wurde. Es zeigten sich sehr merkliche Fehler bis zu 0,1 Zoll Barometerdruck. Nach allen diesen Erfahrungen glaubt Lovering, dafs das Aneroïdbarometer zwar für den Seemann sehr brauchbar sey, welcher bedeutende Störungen in der Atmosphäre an diesem Instrumente mit der nämlichen Sicherheit wahrnehmen kann, wie am Quecksilberbarometer, dafs aber weder für fortlaufende meteorologische Beobachtungen, bei welchen man nicht die Resultate langjähriger Bemühungen durch ungenaue Instrumente gefährden dürfe, noch für Höhenmessungen das Aneroïdbarometer hinlängliche Genauigkeit biete. Das Quecksilberbarometer sey zwar leichter zerbrechlich, aber nicht wie das Aneroïdbarometer

der Möglichkeit von Störungen ausgesetzt, welche sich äufserlich nicht erkennen lassen.

Bewegung von Flüssigkeiten in elastischen Röhren.

Volkmann*) theilt einen Auszug aus seinem Werk über die Bewegung des Blutes mit, worin er dieses Problem als ein rein mechanisches aufgefafst und das Verhältnifs des Drucks des circulirenden Blutes auf die Gefäfswände zu der Geschwindigkeit nachgewiesen hat. Poisseuille hatte mittelst Manometerröhren, welche er an verschiedenen Stellen mit den Arterien in Verbindung setzte, den Druck des Blutes gemessen und glaubte gefunden zu haben, dafs derselbe an allen Punkten des Kreislaufs gleich sey. Er hatte danach die Kraft des Herzens zu 1972 Grammes berechnet. Volkmann macht darauf aufmerksam, dafs nur ein Theil der von dem Herzen aufgewendeten Kraft den von Poisseuille gemessenen Druck erzeuge, während der andere Theil, welcher dem Blute die Geschwindigkeit ertheile, von diesem Forscher aufser Acht gelassen worden sey. — Der Druck einer durch Röhren ausströmenden Flüssigkeit auf die Wände, welche durch aufgesetzte Manometerröhren leicht gemessen werden kann, nimmt ab bis zur Ausflufsöffnung, wo er Null wird, er ist stets proportional dem Reibungswiderstande, welcher noch bis zum Ausflusse überwunden werden mufs. Volkmann fand diesen Satz bestätigt bei allen Ausflufsversuchen, die er mit Röhrenverbindungen anstellte, in welchen engere und weitere, in verschiedenen Richtungen gebogene Röhren abwechselten. Um ihn auch an elastischen Röhren zu prüfen, durch welche

*) Ann. chim. phys. [3] XXX, 290.

Wasser stofsweise getrieben wird, wie das Blut durch die Adern, wandte Volkmann den folgenden Apparat an. Ein Reservoir von 15 Decimeter Höhe hatte am unteren Ende der Seitenwand eine Oeffnung, an welche eine Röhre mit Hahn angesetzt war. An die Röhre war ein Ziegendarm von 4 Meter Länge und 45 Millim. Umfang befestigt, welcher als elastische Leitungsröhre diente. Ein kräftiges Pendel drehte den Hahn auf und zu, so dafs das Wasser sich stofsweise in die Röhre ergofs. An einer Manometerröhre, welche 160 Millim. vom Hahn entfernt in die elastische Röhre eingesetzt war, wurde der höchste und tiefste Stand, welchen das Wasser in regelmäfsigen Abwechslungen einnahm, nacheinander beobachtet und daraus der mittlere Druck abgeleitet. Die Geschwindigkeit v des Wassers ergab sich aus der Ausflufsmenge. Da man die Reibung f und folglich auch den Druck p durch eine Formel von der Gestalt : $p = Av^2 + Bv$ ausdrücken kann, so lassen sich die Beobachtungen einer Controle unterwerfen. Volkmann fand in einer Beobachtungsreihe $A = 0{,}000068193$, $B = 0{,}0120481$, und die folgende Tafel zeigt den Grad der Uebereinstimmung :

Beobachtete Manometerhöhen		Gemessene Geschwindigkeit	Mittlerer Druck	
Maximum	Minimum		beobachtet	berechnet
375	175	1912	275	272,3
418	204	2058	311	321,5
464	250	2215	357	361,0
505	295	2345	400	403,2
540	336	2455	438	440,6
578	372	2547	475	473,1.

Mit Hülfe von Ludwig's Kymographion, welches die Oscillationen des an einer Arterie angebrachten Manometers graphisch dargestellt, so dafs man den mittleren Druck des Blutes mit grofser Genauigkeit ableiten kann, fand Volkmann, dafs derselbe keineswegs in allen Abständen vom Herzen gleich,

sondern in der nämlichen Arterie immer um so kleiner ist, je weiter vom Herzen das Manometer angebracht wird.

Um die Geschwindigkeit des Blutes zu messen fügte Volkmann in die Arterie eine heberförmig gebogene Glasröhre ein, an welcher ein Hahn mit zwei Durchbohrungen so angebracht war, dafs bei einer Stellung das Blut seinen geraden Weg fortsetzte und dann bei einer plötzlichen Drehung ohne Störung seinen Weg durch die Glasröhre nahm. An einer Secundenuhr wurde die Zeit bestimmt, welche das Blut brauchte, um die Röhre zu durchlaufen. In der Aorta der Säugethiere ist die Geschwindigkeit etwa 400mm, in der Carotis etwa 300mm. Die Geschwindigkeit nimmt von den weiteren nach den engeren Theilen der Gefäfse hin nur sehr langsam ab und scheint sich erst in der Nähe der Capillaren plötzlich und merklich zu verzögern. Viele andere physiologische Resultate kann man in der citirten Abhandlung selbst nachsehen.

Gerstner hat den Zusammenhang zwischen Druck und Geschwindigkeit durch die Formel :

$$p = \frac{4\,l}{d}\left\{a\,\frac{v^2}{2g} + b\,.\,\frac{v}{\sqrt{d}}\right\}$$

ausgedrückt, worin l die Länge einer Röhre, d ihren Durchmesser und g den doppelten Fallraum in der ersten Secunde ausdrückt. Durch Beobachtungen vor und nach dem Aderlafs erhielt Volkmann zwei hinlänglich verschiedene Gleichungen, um die Coëfficienten a und b mit einiger Zuverlässigkeit berechnen zu können, und in der That pafsten die Beobachtungen mit der Rechnung sehr gut, wie z. B. die folgenden an einem Hunde erhaltenen Resultate beweisen :

beobachtete Geschwindigkeit	Druck beobachtet	Druck berechnet
280,0mm	2106mm	2106mm
259,0	1957	2002,9
186,7	1728	1690,6
88,4	756	706,9
48,0	405	405,0.

Die Coëfficienten waren hier $a = 23{,}618$; $b = 1{,}5423$.

Wenn h die dem Blutumlauf entsprechende Geschwindigkeitshöhe bedeutet, wo also $h = \frac{v^2}{2g}$, wenn ferner h' eine Säule bedeutet, welche dem Druck $p = Av^2 + Bv$ das Gleichgewicht hält, so ist die Druckkraft des Herzens durch eine Flüssigkeitssäule $H = h + h' = \frac{v^2}{2g} + Av^2 + Bv$ vorgestellt. Da das Hämodynamometer nur einen Bruchtheil des vollen Drucks zu messen gestattet, so kann die Kraft des Herzens auf experimentellem Wege nicht genau ermittelt werden.

Ueber die Bewegung der Gase;

von *Th. Graham*.

Die freiwillige Vermischung verschiedener Gase, sowie das Ausströmen derselben in Folge von Druck durch Oeffnungen in dünnen Platten oder durch Röhren, bilden eine Klasse von Erscheinungen, deren Gesetze nur theilweise durch Versuche ausgemittelt sind. Zwei durch eine poröse Wand, z. B. eine trockne Gypsplatte, getrennte Gase vermischen sich während einer kurzen Zeit nicht merklich mit einander in Folge einer Verschiedenheit des Drucks, wohl aber überschreiten sie beide die Scheidewand durch ihre Diffusionskraft, welche ihrer ganzen Elasticität vollkommen gleich ist. Vergleicht man die Volume

der Gase, welche in entgegengesetzter Richtung die poröse Wand durchdrungen haben, nachdem das eine Gas vollständig ausgetreten ist, so findet man, dafs sie im umgekehrten Verhältnifs der Quadratwurzeln ihrer Dichtigkeiten stehen *).

Diefs ist auch das theoretische Gesetz des Ausströmens der Gase in das Vacuum, nach dem bekannten Satz, dafs die Moleküle eines Gases mit derselben Geschwindigkeit in das Vacuum ausströmen, welche sie durch den Fall von der Höhe einer für alle Gase gleich schweren Luftschichte erlangen würden. Die Höhen dieser Luftschichten für verschiedene Gase verhalten sich aber umgekehrt wie ihre Dichtigkeiten. Es ist diefs ein besonderer Fall des allgemeinen Gesetzes der Bewegung von Flüssigkeiten, das an tropfbar flüssigen Körpern durch die Beobachtung hinreichend begründet und analog auf die Gase ausgedehnt wurde. Die bis jetzt mit atmosphärischer Luft und anderen Gasen von P. S. Girard **) und Faraday †) angestellten Versuche zeigen hinlänglich, dafs ein leichtes Gas schneller ausströmt als ein schwereres : als erste Annäherungen interessant, sind die Beobachtungen zu unvollständig, als dafs sie das theoretische Gesetz weiter stützen könnten.

Bei der Prüfung dieses Gegenstandes fand der Verfasser, dafs man durchaus verschiedene Resultate erhält, je nachdem das Gas durch eine Oeffnung in einer dünnen Platte oder durch eine Röhre von merklicher Länge austritt. Die Erscheinungen waren in dem ersten Fall einfach und der Theorie vollkommen entsprechend; auch in dem zweiten Fall erreichten dieselben eine grofse Regelmäfsigkeit, wenn die Röhren sehr lang, oder von aufserordentlich kleinem Durchmesser waren. Da aber letztere Erscheinungen mit ersteren in durchaus keinen Bezie-

*) Phil. Magaz. Vol. II, p. 175, 269, 351.

**) Ann. de Phys. et de Chim. [2] T. XVI, p. 129.

†) Quarterly Journ. of Science. Vol. III, p. 354 u. Vol. VII, p. 106.

hungen zu stehen scheinen, so bezeichnet der Verfasser beide mit verschiedenen Namen. Den Durchgang der Gase durch Oeffnungen in dünnen Platten nennt er „*Effusion*“, ihren Durchgang durch Röhren „*Transfusion*“. In dem Folgenden sind die Resultate der Versuche zur Ausmittelung der Effusions- und Transfusionscoëfficienten enthalten.

I. *Effusion der Gase.*

1) Effusion durch eine Oeffnung in einer gläsernen Wand in das Vacuum. Ein Stück einer Thermometerröhre wurde vor der Lampe in eine Spitze ausgezogen und diese vornen abgebrochen, so dafs eine feine, kreisrunde Oeffnung entstand, die nur durch eine Loupe deutlich zu sehen war. *Ein* Cubikzoll Luft von gewöhnlicher Tension bedurfte zum Ausströmen in den leeren Raum durch diese Oeffnung 2,18 Secunden. Mittelst eines durchbohrten Korks wurde diese Glasröhre in einem zinnernen Rohr befestigt, durch welches das Gas strich und zwar so, dafs das Gas durch die kreisrunde Oeffnung der Glasröhre eintreten mufste, wodurch man dasselbe erreichte, wie durch eine Oeffnung in einer sehr dünnen Platte. Uebrigens zeigte es sich später, dafs die Richtung, in welcher das Gas durch die Glasröhren ging, von geringem Einflufs war.

Die zu den Versuchen verwendeten Gase wurden in Glasgefäfsen aufbewahrt, welche durch Gegengewichte, ähnlich wie Gasometer, über Wasser im Gleichgewicht gehalten waren und deren Inhalt zwischen zwei Merkzeichen 227 Cubikzoll betrug. Hieraus wurde das Gas durch eine mit Chlorcalcium oder schwefelsäurebefeuchtetem Bimsstein gefüllte Uförmige Röhre in die zinnerne Röhre, worin sich die Glasröhre befand, geleitet und trat endlich in die luftleere Glocke über der Luftpumpe. Das Gas mufste hierbei durch die Glasröhre unter dem Druck der ganzen Atmosphäre eintreten. Im Falle andere Gase als atmosphärische Luft angewendet wurden, verdrängte man die

in dem Apparat enthaltene Luft zuerst durch das zu untersuchende Gas. Hierauf füllte man das Gasometer mit dem zu prüfenden Gas und erhielt in der Glocke der Luftpumpe durch fortwährendes Pumpen einen gleichmäfsigen Grad von Luftverdünnung. Die zu dem Durchstreichen des constanten Gasvolums (227 Cubikzoll) erforderliche Zeit wurde bemerkt und dabei die Temperatur des Zimmers möglichst gleichförmig erhalten, was insoweit gelang, dafs die Temperatur während 5 oder 6 Stunden sich nicht um 0,5° C. änderte.

In folgender Tabelle I. sind die Resultate der Versuche mit einigen Gasen zusammengestellt. Der Barometerstand war hierbei 30,14 Zoll und die Luftverdünnung in der Glocke auf 29,3 Zoll erhalten.

Tabelle I.

	Temperatur C.	Effusionszeit der atm. Luft Secunden	Effusionszeit des Gases Secunden	Effusionsgeschwindigkeit Luft = 1	Theoretische Geschwindigkeit $\left(\frac{1}{d^2}\right)$ *)
Sauerstoff . .	15°,5	494	520	0,9500	0,9510
Stickstoff . .	15°,5	494	486	1,0164	1,0146
Wasserstoff . .	15°	495	137	3,613	3,7994
Kohlenoxyd . .	15°,7	494	488	1,0123	1,0165
Sumpfgas . .	15°,2	493	373	1,322	1,3424
Kohlensäure . .	14°,7	495	603	0,821	0,8087
Stickoxydgas .	17°,7	488	585	0,834	0,8087

2) Effusion in das Vacuum durch eine durchbohrte Messingplatte A. Mittelst eines feinen Bohrers wurde in ein $\frac{1}{118}$ Zoll dickes Messingblech eine runde Oeffnung gemacht und diese durch Hämmern noch verkleinert; die Platte wurde

*) Dichtigkeit des Gases, wenn die der Luft = 1.

an einem Messingrohr angelöthet und dieses mittelst Kork wie vorher an das zinnerne Rohr befestigt. Auch hier gingen 227 Cubikzoll der folgenden Gase durch die feine Oeffnung in das Vacuum (von 29,3 Zoll Depression) bei 17°,4 C.

Tabelle II.

	Effusionszeit der Luft in Secunden	Effusionszeit des Gases in Secunden	Effusionsgeschwindigkeit Luft = 1	Theoretische Geschwindigkeit $\left(\frac{1}{d^2}\right)$
Sauerstoff . .	2852	3001	0,9503	0,9510
Stickstoff . . .	2852	2807	1,0160	1,0146
Wasserstoff . .	2852	788	3,607	3,7994
Kohlensäure . .	2852	3413	0,8354	0,8087

3) Effusion in den luftverdünnten Raum durch eine zweite durchbohrte Messingplatte B. Diese Platte war ebenfalls $\frac{1}{50}$ Zoll dick und die runde Oeffnung hatte $\frac{1}{120}$ Zoll Durchmesser. Die, in einem durch Gegengewichte im Gleichgewicht erhaltenen Glasgefäfs über Wasser gesammelten, Gase wurden, wie früher angegeben, in eine luftleer gemachte Glocke geleitet, welche indessen nicht fortwährend leer gepumpt wurde, sondern in welcher man das Gas sich sammeln liefs. Ein Manometer zeigte den zu jeder Zeit stattfindenden Druck an. Der Inhalt der Glasglocke nebst den damit in Verbindung stehenden Röhren betrug 72,54 Cub. Zoll. Die anfängliche Depression des Quecksilbers betrug 29 Zoll; sobald durch das Eintreten des Gases die Depression des Manometers auf 28 Zoll gesunken war, fing die Beobachtung an, und die Zeitintervalle zwischen 20, 12, 8, 4 und 2 Zoll wurden notirt.

Tabelle III.

	Barometer	Temperatur C.	Zeit in Secunden 20″	12″	8″	4″	2″	Geschwindigkeit Luft = 1 von 28 bis 12	von 12 bis 4″
Atmosph. Luft I.	29″,34	9°,4	120	123	68	84	57	1	1
„ „ II.	„	„	120	122	68	84	57	1	1
Stickstoff . . .	„	„	119	120	67	83	55	1,0146	1,0133
Sauerstoff . . .	„	„	126	129	72	88	59	0,9510	0,9470
1 Stickstoff und 1 Sauerstoff *) .	„	„	122	125	70	85	57	1,0185	1,0197
1 Stickstoff und 3 Sauerstoff . .	„	„	122	125	70	85	57	1,0391	1,0329
3 Stickstoff und 1 Sauerstoff . .	„	„	122	122	68	85	56	1,0040	1,0066
Atmosph. Luft .	29″,29	11°,1	118,5	120	66,5	81,5	56	1	1
Kohlenoxyd . .	„	„	116,5	117,5	66	80,5	55	0,9811	0,9898
Sauerstoff . . .	„	„	125,5	126	71	86	60	1,0545	1,0608
1 Kohlenoxyd und 1 Sauerstoff .	„	„	121	122,5	68	83	58	1,0188	1,0202
Atmosph. Luft .	29″,58	9°,4	123	123	69,5	84,5	58,5	1	1
Kohlensäure . .	„	„	145,5	149,5	83,5	103	70,5	1,209	1,214
3 Kohlensäure und 1 Sauerstoff .	„	„	140,5	143	80,5	98,5	67,5	1,1618	„
1 Kohlensäure und 1 Sauerstoff .	„	„	134,5	137	76,5	94,5	64	1,1127	„
1 Kohlensäure und 3 Sauerstoff .	„	„	128	131	73,5	90	61	1,0618	„

Es ist bemerkenswerth, dafs die Gase fast dieselbe Zeit verbrauchen, um die Depression des Manometers von 28 auf 20, wie die von 20 auf 12″ zu bringen. Unter einem mittleren Druck von 24 Zoll, wie in dem ersten Fall, und unter einem Druck von 16 Zoll, wie in dem zweiten Fall, ist die Effusion der Gase also nahezu gleich.

Wie man aus den zwei letzten Spalten der Tabelle III. ersieht, ist das Effusionsverhältnifs bei hohem Druck nicht bemerkenswerth verschieden von dem bei niederem Druck, da

*) Volumverhältnisse, wie auch in sämmtlichen anderen Versuchen.

die Unterschiede in die Grenzen der Beobachtung fallen. Auch für die Mischungen verschiedener Gase findet, wie obige Versuche zeigen, das Gesetz statt, dafs die Effusionszeiten für gleiche Volume in dem Verhältnifs der Quadratwurzeln der Dichtigkeiten stehen.

4) Effusion verschiedener Mischungen von Wasserstoff. Ein dünnes Platinblech, $\frac{1}{75}$ Zoll dick, mit einer kreisrunden Oeffnung von $\frac{1}{210}$ Zoll Durchmesser wurde zu den folgenden Versuchen verwendet. Das Gas, welches durch diese Oeffnung geleitet wurde, war wie in den Versuchen 1 und 2 über Wasser aufgefangen und ging in den durch fortwährendes Pumpen leer erhaltenen Raum. Es wurde die Zeit beobachtet, welche zum Durchstreichen von 65 Cub. Zoll der verschiedenen Gase erforderlich war.

Tabelle IV.

	Vers. I. Secunden	Vers. II. Secunden	Mittel	Verhältnifs d. Zeiten. Sauerstoff = 1		Barom.	Temp. C.
				gefunden	berechn.		
Sauerstoff . .	912	912	912	1,0000	„	30,288	18°,9
Luft	868	867	868,5	0,9512	0,951		
Wasserstoff .	240	240	240	0,2631	0,263		
25 H u. 75 Luft	756	756	756	0,8289	0,8328		
50 H u. 50 Luft	633	633	633	0,6940	0,6951		
75 H u. 25 Luft	483	483	483	0,5296	0,5224		
80 H u. 20 Luft	444	444	444	0,4868	0,4805		
90 H u. 10 Luft	358	358	358	0,3925	0,3830		
95 H u. 5 Luft	309	309	309	0,3388	0,3296		
Sauerstoff . .	912	910	911	1,0000	1,000	30,219	18°,9
Luft	867	865	866	0,9506	0,951		
Wasserstoff . .	239	241	240	0,2634	0,263		
12 H + 87,5 O	853	855	854	0,9374	0,9396		
25 H + 75 O .	796	796	796	0,8737	0,8750		
37,5 H + 62,5 O	733	733	733	0,8046	0,7990		
50 H + 50 O .	661	661	661	0,7255	0,7289		
62,5 H + 37,5 O	586	585	585,5	0,6427	0,6435		
75 H + 25 O .	501	501	501	0,5499	0,5449		
80 H + 20 O .	460	461	460,5	0,5055	0,5000		
90 H + 10 O .	368	368	368	0,4039	0,3954		
95 H + 5 O .	312	312	312	0,3424	0,3309		

	Vers. I. Secunden	Vers. II. Secunden	Mittel	Verhältnifs d. Zeiten. Sauerstoff = 1		Barom.	Temp. C.
				gefunden	berechn.		
Sauerstoff . .	914	913	913,5	1,0000	„	29,673	17°,8
Luft	870	869	869,5	0,9518	„		
Kohlenoxyd .	854	853	853,5	0,9343	„		
Wasserstoff .	238	239	238,5	0,2610	„		
25 H + 75 CO	749	748	748,5	0,8193	0,8199		
50 H + 50 CO	626	626	626	0,6852	0,6848		
75 H + 25 CO	478	478	478	0,5231	0,5155		
80 H + 20 CO	445	445	445	0,4871	0,4745		
90 H + 10 CO	360	360	360	0,3940	0,3793		
95 H + 5 CO	314	314	314	0,3437	0,3213		
Sauerstoff . .	915	914	914,5	1,0000	„	29,500	17°,2
Luft	870	869	869,5	0,9508	„		
Stickstoff . .	855	854	854,5	0,9344	„		
Wasserstoff. .	241	241	241	0,2635	„		
75 N + 25 H	753	753	753	0,8234	0,8213		
50 N + 50 H	631	631	631	0,6899	0,6859		
25 N + 75 H	480	478	479	0,5238	0,5163		
20 N + 80 H	442	442	442	0,4833	0,4752		
10 N + 90 H	359	359	359	0,3925	0,3797		
5 N + 95 H	309	310	309,5	0,3379	0,3215		

In den mit „Verhältnifs der Zeiten“ überschriebenen Spalten, sind die gefundenen Zahlen neben die nach dem Gesetz berechneten gestellt, dafs die Effusionszeiten für gleiche Volume in dem Verhältnifs der Quadratwurzeln der Dichtigkeiten stehen. Wie man sieht kommen beide Zahlen so nahe überein, dafs auch für Mischungen verschiedener Gase dieses Gesetz als bestätigt betrachtet werden mufs.

5) Effusion der Luft von verschiedener Dichtigkeit durch die Messingplatte B. In allen vorhergehenden Versuchen befand sich das Gas, dessen Effusionsverhältnifs gemessen wurde, unter dem Druck der Atmosphäre, und es schien daher noch nothwendig, diese Versuche in der Art auszudehnen, dafs die Verhältnisse der Luft bei verschiedenem Druck bestimmt wurden.

Es wurden hierbei zur Effusion *gleicher Volume* Luft unter dem angegebenen Druck folgende Zeiten beobachtet :

		Effusionszeit Secunden	Verhältnifs
Luft von 1	Atmosphäre Druck	388,5	1
„ „ 0,75	„ „	390,5	1,0051
„ „ 0,5	„ „	409,5	1,0541
„ „ 0,25	„ „	438,5	1,1287.

In einer andern Versuchsreihe wurden folgende Verhältnisse beobachtet :

		Effusionszeit Secunden	Verhältnifs
Luft von 1	Atmosphäre Druck	234,5	1
„ „ 1,25	„ „	227,5	0,9701
„ „ 1,5	„ „	227,2	0,9688
„ „ 1,75	„ „	225,2	0.9603
„ „ 2,00	„ „	223	0,9510.

Es ergiebt sich hieraus, dafs durch eine mäfsige Aenderung des Druckes die Effusionszeiten sich nur sehr wenig ändern; übrigens tritt bei vermindertem Druck eine Verzögerung, bei vermehrtem Druck dagegen eine Beschleunigung der Effusion ein. Nimmt man die Grenzen der Effusion in obigen zwei Versuchsreihen, so sieht man, dafs bei einer Aenderung des Druckes von 0,25 bis 2 Atmosphären, also von 1 : 8, die Effusionszeiten für gleiche Volume sich nur in dem Verhältnifs von 1 : 1,1868 verändern.

6) Effusion der Luft bei verschiedener Temperatur. Diese Versuche wurden in der Art angestellt, dafs man trockne Luft von verschiedener Temperatur durch ein dünnes Platinblech F, in den leeren Raum eintreten liefs, bis die Depression des Manometers von 28″,5 auf 23″,5 gefallen war und die Zeiten beobachtete :

		Zeit in Secunden	Mittel	Verhältnifs beobachtet	Verhältnifs berechnet
I.	Bei 3°,3 C.	526; 527; 526	526,33	0,9939	0,9939
	Bei 18°,9 C.	520; 521; 520	520,33	0,9826	0,9841
	Bei 14°,4 C.	515; 516; 515	515,33	0,9731	0,9745
II.	Bei 5°,0 C.	533; 532; 530	531,66	0,9909	0,9909
	Bei 11°,1 C.	525; 527; 526	526	0,9803	0,9802.

In der letzten Spalte, unter dem berechneten Verhältnifs, drücken die Zahlen die Quadratwurzeln der Dichtigkeiten der Luft bei den angegebenen Temperaturen aus. Wie sich aus der Uebereinstimmung dieser Zahlen mit den beobachteten ergiebt, ist die Effusionszeit der Luft von verschiedener Temperatur der Quadratwurzel ihrer Dichtigkeit bei dieser Temperatur proportional.

Verschiedene Versuche über den Einflufs des Wasserdampfes auf die Effusionszeiten der Luft gaben keine übereinstimmenden Resultate. Trockene Luft, sowie mit Feuchtigkeit gesättigte Luft von derselben Temperatur gingen durch verhältnifsmäfsig weite Oeffnungen in merklich derselben Zeit; bei kleinen Oeffnungen bedurfte die feuchte Luft weniger Zeit.

II. *Transpiration der Gase.*

Wenn Gase durch enge Röhren geleitet werden, so findet ein gewisser Widerstand statt, welcher nicht für alle Gase der nämliche ist; verschiedene Gase gehen unter demselben Druck mit verschiedener Geschwindigkeit durch die nämliche Röhre. Ist diese Röhre kurz, so nähert sie sich in ihrer Wirkung der einer Oeffnung in einer dünnen Platte, und aufser dem Widerstand, den die enge Röhre ihrer ganzen Länge nach auf die Bewegung des durchströmenden Gases ausübt, macht sich auch noch der Widerstand bei dem Eintritt und Austritt, oder die Effusion bemerklich. Macht man nun aber die Röhre, ohne ihren Durchmesser zu ändern, länger, so nimmt die Geschwin-

digkeit rasch ab, während die Wirkung der Effusion unverändert bleibt; bei einer gewissen Länge der Röhre findet man, dafs der Einflufs der Effusion im Verhältnifs zu dem Widerstand, welcher durch die ganze Länge der Röhre hindurch stattfindet, sehr gering ist und selbst als vollkommen verschwindend angesehen werden kann. Die Geschwindigkeiten, mit welchen verschiedene Gase unter gleichen Verhältnissen durch eine solche Röhre streichen, bleiben nämlich in diesem Falle bei verschiedener Länge in demselben Verhältnifs. Wenn man diese Länge der Röhre erreicht hat, so nimmt zwar bei Verlängerung derselben die Geschwindigkeit eines jeden Gases umgekehrt proportional der Länge ab, aber ihre relativen Geschwindigkeiten bleiben constant.

Da der Verfasser der Ansicht ist, dafs die Mengen der Gase, welche durch derartige Röhren gehen, von einer neuen und eigenthümlichen Eigenschaft der Gase abhängig seyen, verschieden von der Reibung der Gase, so bezeichnet er dieselbe mit *Transpiration* oder *Transpirabilität*. Das Material der Röhre scheint auf die Gröfse der Transpiration keinen Einflufs zu haben, da bei gläsernen und kupfernen Röhren die Verhältnisse der Transpiration gleich gefunden wurden.

Wie erwähnt, tritt der Einflufs der Transpiration erst bei einer gewissen Länge der Röhre rein auf, und bleibt für längere Röhren unverändert. Die Länge der Röhre, für welche die Transpiration normal zu werden anfängt, ist nicht für alle Gase die nämliche; bricht man von einer Capillarröhre, welche hinreichend lang ist, um die Transpiration für alle Gase normal zu zeigen, allmälig Stücke ab, und untersucht für jede Länge die Gröfse der Transpiration, so findet man, dafs für einige Gase schon verschiedene Werthe erhalten werden, während für andere noch keine Aenderung eingetreten ist. Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl derartiger Beobachtungen.

Wie in den Effusionsversuchen liefs man ein constantes Gasvolum (65,5 Cub. Zoll), welches in einem eiförmigen Gefäfs über Wasser aufbewahrt wurde, in den, durch fortwährendes Pumpen luftleer erhaltenen Raum einer Glasglocke strömen. Das Gas passirte zuerst eine mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein gefüllte Röhre und hierauf eine etwa 20 Fufs lange, gläserne Capillarröhre H, von ungefähr $\frac{1}{15}$ Zoll innerem Durchmesser. Die Zeit, welche zum Ausströmen gleicher Volume verschiedener Gase erforderlich war, wurde beobachtet. Indem man allmälig Stücke der Röhre abbrach, liefs sich leicht die Länge der Röhre erkennen, für welche das Verhältnifs der Zeiten zwischen zwei Gasen sich änderte, oder für welche die Transpiration aufhörte normal zu seyn.

Tabelle V.

Länge der Capillarröhre	Verhältnifs der Zeiten, wenn die des Sauerstoffs = 1 ist				
	Luft	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Sumpfgas	Wasserstoff
1=237″,875	0,9001	0,8674	0,7529	0,5499	0,4443
0,8539	0,8983	»	»	»	0,4422
0,6521	0,9009	0,8681	0,7585	0,5506	0,4434
0,4513	0,9013	0,8743	0,7900	0,5636	0,4424
0,3195	0,9131	0,8793	0,8501	0,5826	0,4041
0,2149	0,9149	0,8799	0,8849	0,6049	0,3842
0,1234	0,9131	0,8790	0,8802	0,5860	0,3924
0,0762	0,9138	0,8879	1,0395	0,5948	0,3879

Wie man sieht bleiben die Transpirationszeiten für Luft und für Wasserstoff gleichförmig, bis die Röhre auf 0,4513 ihrer ursprünglichen Länge verkleinert ist. Für dieselbe Röhrenlänge hat sich indessen bei Kohlensäure und Sumpfgas eine sehr bedeutende Veränderung der Transpiration herausgestellt, indem dieselbe im ersten Fall von 0,7529 auf 0,79, im zweiten von 0,5499 auf 0,5636 stieg. Für noch kleinere Längen der Röhre ist der Widerstand für alle Gase zu gering und der Einfluſs

der Effusion macht sich bemerklich. In der folgenden Tabelle sind einige Versuche über die Transpirationsgröfse verschiedener Gase zusammengestellt, welche die Beurtheilung der Genauigkeit in derartigen Versuchen gestatten. Als Transfusionsröhre diente dieselbe Capillarröhre H, in ihrer ursprünglichen Länge (237, 875 Zoll). Die zur Transpiration gleicher Volume der Gase erforderlichen Zeiten wurden in Secunden bemerkt, und für jedes Gas zwei Versuche angestellt.

Tabelle VI.

	Vers. I.	Vs. II.	Mittel	Verhältnifs für Sauerstoff = 1	Barometer	Thermometer
Sauerstoff . .	1146″	1147″	1146,5	1,0000	29,696	19°,4 C.
Luft	1032	1032	1032	0,9001	»	»
Wasserstoff . .	509	510	509,5	0,4443	»	»
Sumpfgas . .	631	630	630,5	0,5499	»	»
Kohlenoxyd . .	994	995	994,5	0,8674	»	»
Luft	798	799	798,5	»	29,602	20°,6 C.
Kohlensäure . .	668	668	668	0,7529	»	»

Eine andere Reihe von Versuchen wurde mit weit feineren Capillarröhren angestellt. Eine Röhre K, von welcher 52½ Zoll nur 13,5 Grains Quecksilber faßten, und eine Röhre M von ebenfalls 52,5 Zoll Länge diente zu diesen Versuchen; beide Röhren waren nicht ganz gleichförmig, und erstere etwas abgeplattet. Durch diese Röhren ging 1 Cub. Zoll Luft unter dem Druck *einer* Atmosphäre in 151,3 Secunden. Die Röhren vermittelten die Verbindung zwischen dem Gefäfs mit Gas und der luftleeren Glocke, und die Zeiten wurden gemessen, welche erforderlich waren, damit die Depression des Manometers von 28,5 Zoll auf 25,5 Zoll sank.

Die Tabelle VII. enthält die Resultate dieser Versuche :

Tabelle VII.

Länge der Capillarröhre K	Barom.	Temp. C.	Transpirationszeiten, Sauerstoff = 1			
			Luft	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Wasserstoff
52,5 Zoll	30″,162	13°,3	0,9010	»	»	»
52,5 »	29″,918	13°,9	»	»	»	0,4593 *)
» »	29″,866	14°,4	»	0,8690	»	»
39,375 »	30″,024	14°,4	»	»	0,7321	»
39,375 »	30″,052	14°,4	0,9034	»	0,7303	0,4500 *)
26,25 »	30″,096	13°,9	0,8979	»	0,7361	»
13,125 »	29″,758	13°,3	0,9013	0,8671	0,7314	0,4438
13,125 »	»	»	0,9003	0,8656	0,7336	»
8,75 »	29″,1	15°	0,9003	0,8656	»	»
8,75 »	29″,346	14°,4	»	»	0,7459	0,4398
8,75 »	29″,334	8°,9	»	»	0,7403	0,4419
6,4375 »	29″,83	16°,4	0,8987	»	0,7545	0,4319
4,3125 »	»	»	0,8985	»	0,7770	0,4250
3,25 »	»	»	0,9035	»	0,8059	0,4176
2,1875 »	»	»	0,9121	»	0,8446	0,3969
1,125 »	»	»	0,9199	»	0,9379	0,3876
Länge der Capillarröhre M						
52,5 Zoll	29″,67	20°,0	0,8997	»	0,7247	»
52,5 »	29″,808	19°,7	»	0,8683	»	0,4392
52,5 »	»	»	»	»	»	»
50,5 »	29″,674	13°,3	0,8984	»	0,7448	»

Dieselbe Capillarröhre M ergab bei der Länge von 52,5 Zoll für verschiedene andere Gase folgende Transpirationszeiten, wobei die des Sauerstoffs = 1 gesetzt ist.

	Transpirationszeit :
Oelbildendes Gas	0,5265
Sumpfgas	0,5504
Stickoxyd	0,8672.

*) Diese Zahlen hält Graham nicht für genau; er glaubt, dafs das Wasserstoffgas mit Luft verunreinigt war.

Obgleich der Widerstand, den die Capillarröhren M und K dem Durchgang des Gases entgegensetzten, etwa 50mal gröfser war, als bei den früher angewandten Röhren, so giebt doch Graham den auf folgende Weise dargestellten Capillarröhren den Vorzug.

Ein 8 Zoll langes Stück einer Thermometerröhre mit möglichst feiner cylindrischer Capillarröhre wurde durch wiederholtes Erweichen vor der Lampe zu der Länge von 1 Zoll zusammengedrückt, was ohne Veränderung der Capillarröhre sich ausführen liefs. Die cylindrische Masse wurde vor der Lampe zu dem zehn- oder zwölffachen ihrer ursprünglichen Länge ausgezogen, wodurch eine äufserst feine Capillarröhre erhalten wurde, welche in 4½ Zoll lange Stücke zerschnitten wurde, deren Enden man sogleich zuschmolz. Dreifsig dieser strohhalmdicken Röhren wurden zu einem Bündel vereinigt, in eine kurze Glasröhre wie in einen Köcher von 3½ Zoll Länge gesteckt, so dafs das Bündel auf beiden Seiten hervorragte. Die einzelnen Röhrchen wurden darin mit Gyps befestigt, der getrocknet und noch warm in geschmolzenes Wachs getaucht wurde. Hierauf wurden die Enden der Röhren abgebrochen und die äufsere Röhre mittelst Cautschuck mit einer Zinnröhre verbunden, so dafs das Gas durch das Bündel der feinen Röhren streichen mufste. Der Widerstand dieses Transpirationsapparates P war 400mal gröfser, als der der Röhre K und M für gleiche Längen.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs man das in einem starken, mit Manometer versehenen, metallenen Gefäfs comprimirte Gas durch den Apparat P in die Atmosphäre strömen liefs und die Zeiten mafs, innerhalb welcher das Manometer von 20 auf 15, 10, 8, 6, 4, und 2 Zoll fiel. In der Tabelle sind die Resultate der Versuche zusammengestellt.

	Transpirationszeiten, die des Sauerstoffs = 1 gesetzt				
	Kohlensäure	atm. Luft	Wasserstoff I.	Wasserstoff II.	Kohlenoxyd
Von 20 auf 10″	0,7384	0,8988	0,4352	0,4380	0,8727
„ 10 „ 6″	0,7345	0,8983	0,4371	0,4367	0,8755
„ 6 „ 2″	0,7311	0,8971	0,4364	0,4363	0,8715
20 bis 2 (Mittel)	0,7346	0,8987	0,4371	0,4370	0,8737.

Graham schliefst aus den vorhergehenden Versuchen, dafs die Zeiten, welche zur Transpiration gleicher Volume erforderlich sind, für folgende Gase durch nachstehende Zahlen ausgedrückt werden müssen :

Sauerstoff	1
Luft	0,9010
Stickstoff u. Kohlenoxyd	0,8750
Wasserstoff	0,4375
Kohlensäure	0,7272.

Die Zeit des Kohlenoxyds ist hiernach die doppelte des Wasserstoffs, die Zeiten des Stickstoffs, Sauerstoffs, Kohlenoxyds und der Luft verhalten sich direct wie ihre Dichtigkeiten, oder *gleiche Gewichte* gehen in *gleichen* Zeiten über. 0,7272 = $\frac{11}{15}$ ist gleich der Dichtigkeit des Sauerstoffs dividirt durch die der Kohlensäure.

Eine folgende Versuchsreihe wurde mit einer Anzahl von Gasen und Dämpfen angeführt, wobei zum Theil die Capillarröhre M, theils K angewandt wurde. Wir führen nur die mittleren Resultate dieser Versuche an :

	Transpirationszeit, die des Sauerstoffs = 1			im Mittel
Sumpfgas	0,5497	bis	0,5588	0,5510
Oelbildendes Gas	0,5043	„	0,5234	0,5068
Ammoniak	0,5007	„	0,5134	0,5115
Cyan	0,5008	„	0,5052	0,5060
Stickoxydul	—	„	—	0,7597

	Transpirationszeit, die des Sauerstoffs = 1			im Mittel
Luft mit Cyanwasserstoff*) gesättigt	—	bis	—	0,6390
Wasserstoff mit Cyanwasserstoff »	—	»	—	0,4579
Schwefelwasserstoff . . .	0,6219	»	0,6071	0,6195
Luft mit Schwefelkohlenstoff gesättigt	—	»	—	0,7679
Sauerstoff » » .	—	»	—	0,8212
Kohlensäure » » .	—	»	—	0,6992
Wasserstoff » » .	—	»	—	0,6065
Schwefelige Säure . . .	0,6520	»	0,6479	0,6500
Luft, gesättigt mit wasserfreier Schwefelsäure bei 22°,7 . .	—	»	—	0,9993
Dasselbe bei 19°,7 . . .	—	»	—	1,0130
Chlor	0,6751	»	0,6576	0,6664
Mit Bromdampf gesättigte Luft bei 23°,9 **)	—	»	—	0,9446
Mit Bromdampf gesättigter Wasserstoff	—	»	—	0,8076
Chlorwasserstoffgas . . .	—	»	—	0,7363
Mit Aether gesättigter Wasserstoff bei 13°,3 †)	—	»	—	0,4546
Mit Aether gesättigter Sauerstoff bei 13°,3	—	»	—	0,6336
Mit Aether gesättigte Luft bei 20°,2	—	»	—	0,5601
» » » Wasserstoff » 28°,2	—	»	—	0,4408
» » » Sauerstoff » 20°,2	—	»	—	0,6039
Methyläther (C_2 H_3 O) . .	—	»	—	0,4826
Aethylchlorür	—	»	—	0,4988
Methylchlorür	—	»	—	0,5475
Steinkohlengas	—	»	—	0,5716

*) Die mit Blausäure gesättigte Luft enthielt 63,52 Volumprocente Blausäure.

**) Die mit Brom gesättigte Luft bei 23°,9 enthält 2 Volumprocente Brom.

†) Mit Aetherdampf bei 13°,3 gesätt. Luft enthält 43,26 Vol. pC. Aether.
» » » 20°,2 » » » 59,5 » » »

Die mit Wasserdampf beladene Luft unterschied sich in ihren Transpirationsverhältnissen kaum von der getrockneten Luft. So bedurfte trockne Luft 1115 Secunden, Luft über SO_3 + 4 HO geleitet 1117, Luft über SO_3 + 8 HO 1120; Luft über SO_3 + 18 HO, 1122 Secunden; unmittelbar darauf brauchte trockne Luft 1120 und 1119 Secunden, so dafs also bei unmittelbarer Aufeinanderfolge von trockner auf feuchte Luft, erstere ihre gewöhnliche Transpirabilität nicht sogleich wieder gewinnt. Es ergiebt sich hieraus, dafs die Transpirabilität des Wasserdampfes wenig von der der Luft abweicht. Ebenso wenig wurde die Transpirabilität der Luft durch Alkoholdampf bei 15°,5 beeinflufst.

Transpiration der Luft von verschiedener Elasticität.

Während bei der Effusion gleiche Luftvolume von jeder Dichtigkeit in gleichen Zeiten ausströmen, verhalten sich bei der Transpiration *die zum Ausströmen gleicher Luftvolume von verschiedener Dichte erforderlichen Zeiten umgekehrt wie die Dichtigkeiten.*

Von den Versuchen, aus welchen dieses Gesetz abgeleitet wurde, führen wir nur folgende an:

Transpiration gleicher Luftvolume (bei 19° und 30°,1 Zoll Bar.)

Dichtigkeit oder Elasticität	Zeit in Secunden		Mittlere reducirte Zeiten	Theoretische Zeiten
	Versuch I.	Versuch II.		
1 Atmosphäre	1105	1107	1106	1106
1,25 „	707	707	883,1	884,8
1,5 „	493	493	739,5	737,2
1,75 „	359	359	628,25	632
2 „	277	276	553	553
2,25 „	218	217	489,4	491,5
2,5 „	176	176	440	442

Die Spalte »Zeit in Secunden« enthält die beobachteten Zeiten, in welchen die Depression des Manometers der Luftpumpe von 28,5 auf 23,5 Zoll fiel; diese Zeiten müssen daher mit der Dichtigkeit der untersuchten Luft multiplicirt werden, um die Zeiten zu erhalten, in welchen gleiche Luftvolume ausströmten, wie diefs in der Spalte „Mittlere reducirte Zeiten" geschehen ist. Die letzte Spalte enthält die nach obigem Gesetz berechneten Zahlen.

Transpiration der Luft und anderer Gase bei verschiedener Temperatur.

Die Versuche ergaben das Resultat, dafs die Transpiration gleicher Volume der Gase mit steigender Temperatur langsamer wird; es liefs sich indessen nicht mit Bestimmtheit ermitteln, in welchem Verhältnifs diese Abnahme stattfindet.

Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl derartiger Versuche, in welchen mittelst der Capillarröhre M von 52,5 Zoll Länge die Transpirationszeit eines gleichen Gasvolums bei verschiedener Temperatur beobachtet wurde.

Temperatur	Zeit in Secunden		
	Luft	Kohlensäure	Wasserstoff
0° C.	1054,1	857,9	545,4
15° C.	1092,8	897,4	557,8
30° C.	1133,4	931,5	577,7
45° C.	1175,7	969,4	598,8
60° C.	1211	993,9	615,9

Die Zunahmen der Zeiten müssen für diese verschiedenen Gase in demselben Verhältnifs stehen wie die Transpirationscoëfficienten, wenn überhaupt diese Coëfficienten für alle Temperaturen dieselben seyn sollen. In obigen Versuchen ist diefs

nicht genau der Fall, indem das Verhältnifs der Zunahmen für Luft : Kohlensäure : Wasserstoff wie 0,900 : 0,775 : 0,401 sich ergiebt. Andere Versuche zeigten indessen, dafs das Transpirationsverhältnifs von Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd sich bei 175° C. nicht verändert. So ergab sich das Transpirationsverhältnifs einer Mischung gleicher Volume von Wasserstoff und Kohlenoxyd bei 15° und 175° = 0,8870 und 0,8853; dasjenige gleicher Volume von Wasserstoff und Stickstoff bei 18°,3 C. = 0,8939, bei 175° = 0,8924, wenn die Transpiration der atmosphärischen Luft = 1 gesetzt wird.

Das Transpirationsverhältnifs von Wasserstoff wurde bei 95° in zwei Versuchen gleich 0,4357 und 0,4392 gefunden, Zahlen, die sich von den früheren nicht unterscheiden.

Kohlensäure bietet von einem gleichförmigen Transpirationsverhältnifs einige Abweichungen. In einer Versuchsreihe bei 15°,55; 95°; 148°,3 und 145° wurden die Zahlen 0,7448; 0,7541; 0,7741 und 0,7855 erhalten. In ähnlicher Weise scheint der Sauerstoff bei höherer Temperatur in einem stärkeren Grade als der Stickstoff an Geschwindigkeit abzunehmen.

Die folgenden Versuche, welche mit einer sehr engen Capillarröhre angestellt wurden, zeigen, dafs der verzögernde Einfluſs der Wärme in einfachem Verhältnisse zu der Expansion steht, in der Art, dafs die Ausdehnung des Gases durch die Wärme dieselbe Wirkung zur Folge hat, wie eine gleiche Ausdehnung durch verminderten Druck.

Dasselbe Gasvolum brauchte zur Transpiration folgende Zeiten:

bei 10°	bei 95°	Differenz
1370	1792,5	+ 11,6.

In einem anderen Falle folgende Zahlen erhalten:

Temperatur C.	beobachtete Zeit	berechnete Zeit	Unterschied
19°,44	797	797	—
35°,55	879,3	870,4	+ 8,9
60°,55	950,1	935,8	+ 14,3
95°,00	1020,8	1032,1	— 11,3.

Die obige Berechnung geschah in der Weise, dafs man annahm, die Transpirationszeiten gleicher Volume verhalten sich umgekehrt wie die Dichtigkeiten. Der Versuch stimmt, in Betracht der Schwierigkeit die Temperatur während des Versuchs constant zu erhalten, hinlänglich mit dieser Theorie überein.

Der Verfasser zieht aus den vorhergehenden Versuchen über Transpiration folgende allgemeine Schlüsse:

1) Die Geschwindigkeiten, mit welchen verschiedene Gase durch Capillarröhren gehen, stehen in einem constanten Verhältnifs zu einander und scheinen von einer eigenthümlichen fundamentalen Eigenschaft der Gase abhängig zu seyn, welche Transpirabilität genannt wurde. Das constante Verhältnifs dieser Transpirationszeiten wurde bei Widerständen beobachtet, die vom einfachen bis zum tausendfachen schwankten. Man hat Ursache zu glauben, dafs diese Verhältnisse sich einfacher ausdrücken lassen, als die Dichtigkeiten der Gase. Folgende Beziehungen scheinen besonders bemerkenswerth.

Die Geschwindigkeit des Wasserstoffs ist genau doppelt so grofs, als die des Stickstoffs und des Kohlenoxyds.

Die Geschwindigkeiten des Stickstoffs und des Sauerstoffs verhalten sich umgekehrt wie die Dichtigkeiten dieser Gase.

Die Geschwindigkeit des Stickoxyds ist gleich der des Kohlenoxyds und des Stickstoffs.

Die Geschwindigkeiten von Kohlensäure und Stickoxydul sind einander gleich, und im Verhältnifs zu der des Sauerstoffs direct proportional ihren Dichtigkeiten.

Die Geschwindigkeit des Sumpfgases ist 0,8, wenn die des Wasserstoffs = 1 ist.

Die Geschwindigkeit des Chlors scheint das anderthalbfache von der des Sauerstoffs zu seyn; die des Dampfes von Brom oder wasserfreier Schwefelsäure gleich der des Sauerstoffs.

Aetherdampf scheint dieselbe Geschwindigkeit zu haben, wie Wasserstoff.

Oelbildendes Gas, Ammoniak und Cyan haben gleiche oder fast gleiche Geschwindigkeit, welche nahe das Doppelte von der des Sauerstoffs ist.

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff scheinen fast gleiche Geschwindigkeit zu haben.

Die Methylverbindungen scheinen eine geringere Geschwindigkeit zu haben, als die entsprechenden Aethylverbindungen, aber das Verhältnifs scheint ein constantes zu seyn.

2) Der Widerstand, welchen eine Capillarröhre von gleichförmiger Weite dem Durchgang eines Gases entgegensetzt, ist der Länge der Röhre direct proportional.

3) Die Zeiten, welche gleiche Luftvolume von derselben Temperatur zum Durchgang brauchen, sind der Dichtigkeit derselben umgekehrt proportional.

4) Verdünnung des Gases durch Hitze hat die gleiche Wirkung wie die Verdünnung durch verminderten Druck, indem die Geschwindigkeit der Transpiration dadurch vermindert wird.

Endlich läfst sich durchgehends bemerken, dafs durch Verdichtung die Transpiration vergröfsert wird, gleichviel ob die Vermehrung der Dichtigkeit von gröfserem Druck, Kälte oder der Zufügung eines in Verbindung tretenden Elementes herrührt, so wie die Geschwindigkeit des Sauerstoffs, indem er sich ohne Volumänderung mit Kohlenstoff zu Kohlensäure verbindet, vermehrt wird.

Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen.

Der Bericht von Andrews *) über den Stand unseres Wissens bezüglich der bei chemischen Vorgängen entwickelten Wärme, aus welchem in dem vorjährigen Berichte **) einige Hauptsätze mitgetheilt wurden, liegt nun vollständiger vor und wir theilen ihn seinem Hauptinhalte nach mit.

Es giebt wenig molekulare Aenderungen im Zustand der Materie, welche nicht von einer Entbindung oder Absorption von Wärme begleitet sind. Die Menge der entbundenen oder absorbirten Wärme steht immer in einem bestimmten Verhältnisse zu der mechanischen oder chemischen Wirkung. Wenn man die grofse Menge von mechanischen, electrischen oder chemischen Erscheinungen betrachtet, zwischen welchen die Erzeugung von Wärme das einzige nachweisbare Band bildet, wird man den Nutzen einsehen, welche Forschungen der gedachten Art für die Fortschritte der Physik haben müssen.

Die Versuche über die Wärmewirkung bei Lösungen, welche von Gay-Lussac, Thomson, Karsten, Chodnew und Graham angestellt wurden, führten zu Resultaten, welche bereits im vorjährigen Berichte †) mitgetheilt worden sind, übrigens bei weiteren Forschungen auch noch Modificationen unterworfen seyn können. Einige Versuche Graham's über die Lösung gewisser Gruppen isomorpher Salze lassen vermuthen, dafs zwischen Isomorphismus und der Bindung von Wärme bei der Auflösung ein Zusammenhang besteht. — Die vorstehenden Bemerkungen beziehen sich übrigens nur auf die Lösung krystallisirter Salze. Anders fallen die Wärmewirkungen aus, wenn man das krystallisirte Salz von der Lösung in

*) Phil. Mag. [3] XXXVI, 511.

**) Diese Annalen, LXXII, 210.

†) Ebendaselbst.

wasserfreien Zustand überführt. Es verbindet sich dann zunächst das wasserfreie Salz mit seinem Krystallwasser und löst sich dann im übrigen Wasser auf. Die Wärmewirkung ist also hier eine zusammengesetzte und besteht aus der Wärme, welche bei der Aufnahme des Krystallwassers entbunden und derjenigen, welche bei der Lösung gebunden wird. Aus einer Vergleichung der Resultate, welche man bei Lösung wasserfreier und krystallisirter Salze erhält, kann man die Verbindungswärme des trocknen Salzes mit seinem Krystallwasser ableiten. Graham fand, dafs Schwefelsäurehydrat, Kupfervitriol und schwefelsaures Manganoxydul gleiche Wärmemengen entbinden, wenn sie mit 1 Aequivalent Wasser zusammentreten. Auch sind die Wärmemengen gleich, welche schwefelsaure Magnesia und Zinkvitriol bei ihrer vollständigen Hydratisirung entwickeln. Bei den übrigen Salzen der Magnesiareihe gilt dieſs nicht.

Sämmtliche über diesen Punkt bisher veröffentlichten Resultate gestatten keine ganz genaue Berechnung der entbundenen Wärmemenge, da namentlich die spec. Wärme der erhaltenen Salzlösungen nicht ausgemittelt wurde. Andrews hat diese Bestimmung für einige Lösungen von Salpeter, salpetersaurem Natron und Kochsalz vorgenommen und erhielt folgende Resultate :

Salz	Salz auf 100 Thl. Wasser	Spec. Gewicht	Spec. Wärme beobachtet	Spec. Wärme berechnet
Salpeters. Kali 1. Lösung	25,290	1,1368	0,8135	0,8463
„ „ 2. „	12,645	1,0728	0,8915	0,9145
„ „ 3. „	6,322	1,0382	0,9369	0,9566
„ Natron 1. „	42,490	1,2272	0,7838	0,7847
„ „ 2. „	21,245	1,1256	0,8585	0,8736
„ „ 3. „	10,622	1,0652	0,9131	0,9307
Kochsalz 1. Lösung	29,215	1,1724	0,8018	0,8224
„ 2. „	14,607	1,0942	0,8671	0,9000

Wie man sieht ist die wirkliche spec. Wärme der Salzlösungen immer kleiner, als die aus den Bestandtheilen berechnete. — Andrews löste nun in 250 Grm. Wasser 11mal nacheinander 12,22 Grm. salpetersaures Natron auf und erhielt dabei die folgenden Temperaturabnahmen :

1. 2°,80 C.	5. 1°,75 C.	9. 1°,33 C.
2. 2°,43	6. 1°,60	10. 1°,27
3. 2°,11	7. 1°,47	11. 1°,21.
4. 1°,89	8. 1°,39	

Die Erwärmung von 1 Theil Wasser durch diejenige Wärmemenge, welche bei den Versuchen Nr. 1, 4 und 9 durch Auflösung von 1 Theil Salz gebunden wurde, ergiebt sich hieraus :

590° C. 407° C. 309° C.

Durch 8maliges successives Auflösen von 7,99 Grm. Salpeter in 250 Grm. Wasser, erhielt Andrews die folgenden Temperaturabnahmen :

1. 2°,65 C.	5. 2°,06 C.
2. 2°,49	6. 1°,97
3. 2°,34	7. 1°,87
4. 2°,22	8. 1°,75.

Die Wärme, welche bei Mischung von Schwefelsäure mit Wasser entwickelt wird, ist von Hefs, Graham, Abria und von Favre und Silbermann gemessen worden. Ihre Resultate sind im Folgenden zusammengestellt :

	Hefs	Graham	Abria	Favre u. Silberm.
SO_3 + 1 HO	6 a	—	6,02 a	—
SO_3 HO + HO	2 a	2 a	2,00 a	2,00 a
SO_3 2 HO + HO	a	0,72 a	0,95 a	0,93 a
SO_3 3 HO + HO			0,57 a	0,53 a
SO_3 4 HO + HO	a	1,35 a	0,35 a	0,32 a
SO_3 5 HO + HO			0,22 a	0,26 a
SO_3 6 HO + x HO	a	1,18 a	—	—

Die Einheit a war von Hefs zuerst = 38,9, später aber zu 44,26 und 46,55 angegeben. Abria's Einheit ist 39,33; die von Favre und Silbermann 32,35. Graham's Einheit ist nicht bekannt.

Bezüglich der Wärmeentwickelung bei Vereinigung von Säuren und Basen sind Hefs und Andrews zu entgegengesetzten Resultaten gelangt, indem Ersterer glaubte, dafs bei Verbindung verschiedener Basen mit derselben Säure gleiche Wärmenmengen entbunden würden, während Andrews fand, dafs diefs vielmehr dann gilt, wenn die nämliche Basis mit verschiedenen Säuren sich verbindet. Im Uebrigen sind die auf diesen Gegenstand bezüglichen Schlufsfolgerungen bereits mitgetheilt worden *). Sie beziehen sich nicht auf die Verbindung wasserfreier Säuren und Basen zu einer krystallinischen Verbindung, da in diesem Falle der Vorgang zu complicirt und die experimentellen Bestimmungen nicht leicht vollständig zu erhalten sind, sondern auf die Verbindung jener Körper in verdünnten Lösungen. — Einige Basen, wie Kali, Natron, Baryt und Strontian scheinen eine isothermische Gruppe zu bilden, indem bei ihrer Vereinigung mit der nämlichen Säure gleiche Wärmemengen entbunden werden, und sie sich gegenseitig in Salzen ersetzen können, ohne dafs dabei irgend eine Wärmewirkung bemerkbar wird.

Bei Vergleichung der Wirkung, welche verschiedene Säuren geben, macht Andrews die folgenden Bemerkungen : Bei den Versuchen, aus welchen die vorerwähnten Gesetze abgeleitet wurden, war die mittlere Wärme, welche von Salpetersäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, Borsäure, Chromsäure und Oxalsäure bei Verbindung mit Kali entwickelt wurde, 6°,61. Die gröfste Abweichung vom Mittel beläuft sich auf 0°,15. Andererseits entwickelte die

*) Diese Annalen, LXXII, 211.

Schwefelsäure 0°,7 mehr als das Mittel, die Citronensäure, Weinsäure und Bernsteinsäure 0°,5 weniger. Diese Differenzen blieben bestehen, wenn auch der Concentrationsgrad der Lösungen geändert wurde. Wenn man einen bedeutenden Ueberschufs von Schwefelsäure anwendet, vermindert sich die Abweichung von 0°,7 auf 0°,5. Schweflige Säure, so viel schwächer in ihren sauren Eigenschaften, als die Schwefelsäure, zeigt das nämliche Verhalten, eine gleich grofse Abweichung vom Mittel. Wenn man dabei bedenkt, dafs Säuren von so ganz verschiedener Zusammensetzung und verschiedenen Eigenschaften, gleich viel Wärme bei ihrer Verbindung mit der nämlichen Basis entwickeln, so ist wohl anzunehmen, dafs die angeführten Abweichungen von fremdartigen störenden Einflüssen herrühren und der allgemeinen Gültigkeit des Satzes, dafs verschiedene Säuren bei Sättigung der nämlichen Basis gleichviel Wärme entwickeln, keinen Eintrag thun. — Dafs solche Einflüsse bestehen, zeigen die folgenden Beobachtungen. Setzt man zu einer neutralen Lösung eines schwefelsauren Salzes einen Ueberschufs von Schwefelsäure, so beobachtet man ein Sinken der Temperatur um etwa 0°,1; macht man denselben Versuch mit schwefliger Säure, so findet eine Erwärmung um ungefähr ebensoviel statt; mit Oxalsäure dagegen erhält man unter diesen Umständen gar keine Wärmewirkung.

Eine wichtige Bedingung mufs nach Andrews erfüllt seyn, wenn das erwähnte Gesetz anwendbar seyn soll; die Säure mufs im Stande seyn, die alkalischen Eigenschaften der Basis zu neutralisiren. Darum entwickeln Blausäure, Kohlensäure und arsenige Säure nicht gleichviel Wärme mit den übrigen Säuren. Arsenige Säure, obgleich im Ueberschufs angewendet, gab nur 0°,14 unter den nämlichen Umständen, unter welchen man mit Salpetersäure 0°,19 erhielt. — Bei Basen, deren Salze, wie die des Kupferoxyds, alle saure Reaction

haben, ist freilich das Kennzeichen nicht anwendbar, allein der Säuren, welche unter jene Ausnahme fallen, sind so wenige und ihre Eigenschaften sind so deutlich ausgesprochen, dafs sie bei experimentellen Untersuchungen zu keinen weiteren Schwierigkeiten führen können.

Wenn bei Mischung zweier neutralen Salze ein Niederschlag entsteht, wird stets eine gewisse Menge Wärme frei, welche nicht allein vom Uebergang der Bestandtheile aus dem flüssigen in den starren Zustand, sondern auch von der latenten Wärme der präcipitirten Verbindung abhängig ist. Enthält letztere Krystallisationswasser, so ist die entwickelte Wärmemenge immer viel bedeutender, als beim Niederfallen eines wasserfreien Körpers. — Die Bestimmung der Wärmemenge unterliegt hier der besondern Schwierigkeit, dafs es oft längere Zeit dauert, bis sie vollständig entbunden ist. Andrews hat mehre derartige Messungen mit Baryt- und Bleisalzen angestellt, welche er durch lösliche schwefelsaure Salze präcipitirte.

		Entwickelte Wärme: für 1 Grm. C.	für 1 Aeq. C.		
Chlorbarium u. schwefels.	Magnesia	25°,3	368°,9	schwefels.	Baryt
» » »	Natron	20°,3	294°,5	»	»
» » »	Zinkoxyd	22°,3	325°,1	»	»
» » »	Eisenoxydul	25°,6	373°,2	»	»
» » »	Kupferoxyd	24°,7	359°,4	»	»
» » »	Ammoniak	24°,2	352°,1	»	»
Salptrs. Baryt u. schwefels.	Magnesia	21°,7	316°,4	»	»
» » » »	Natron	20°,5	298°,9	»	»
» » » »	Zinkoxyd	22°,0	320°,7	»	»
» » » »	Kupferoxyd	23°,7	346°,2	»	»
Essigs. Blei u. schwefels.	Magnesia	9°,9	187°,6	»	Blei
» » » »	Natron	8°,4	159°,2	»	»

	Entwickelte Wärme: für 1 Grm. C.	für 1 Aeq. C.	
Essigs. Blei u. schwefels. Zinkoxyd	3°,9	73°,9	schwefels. Blei
Chlorbarium u. Schwefelsäure	44°,9	654°,6	„ Baryt
Salpeters. Baryt u. „	39°,8	580°,2	„ „
Essigs. „ „ „	49°,4	720°,2	„ „
„ „ „ Oxalsäure	22°,5	309°,0	oxals. Baryt
„ Blei u. Schwefelsäure	28°,6	542°,0	schwefels. Blei
Salpeters. „ „ „	16°,4	309°,8	„ „
Essigs. „ „ Oxalsäure	4°,3	79°,3	oxals. Bleioxyd.

Die Wärme, welche bei Lösung von Zink und Kupfer in Salpetersäure frei wird, bestimmte Andrews, indem er eine abgewogene Menge von Metall in eine Glasröhre füllte, welche oben offen blieb und in ein mit Salpetersäure von der Dichte 1,4 gefülltes Glasgefäfs gesenkt wurde. Letzteres wurde hermetisch geschlossen und in ein mit Wasser gefülltes Kupfergefäfs gestellt, das Ganze alsdann in einem Metallcylinder in Rotation versetzt. In wenigen Secunden war das Metall aufgelöst, die Rotation ward indessen 5 Minuten fortgesetzt, um die Wärme gleichmäfsig im Calorimeter zu verbreiten. Die entbundene Wärmemenge betrug:

für 1 Grm. Zink 1420 Einh. für 1 Grm. Kupfer 650 Einh.
für 1 Aeq. Zink 5857 Einh. für 1 Aeq. Kupfer 2578 Einh.

Mit Eisen, Silber, Wismuth und andern Metallen fielen die Versuche nicht befriedigend aus, weil diese Metalle sich entweder nicht vollständig, oder nicht rasch genug auflösten.

Die für die Aequivalente von Zink und Kupfer erhaltenen Zahlen 5857 und 2578 stehen nahe in dem Verhältnifs der Verbrennungswärme dieser Metalle in Sauerstoffgas, nämlich 5366 und 2394, woraus hervorgeht, dafs die Oxydation den gröfsten Theil der Wärme erzeugt, welche bei Auflösung der Metalle in Salpetersäure frei wird. Wenn auch noch verschiedene

Ursachen zum Wärmeeffect zusammenwirken, wie z. B. die Verbindung des Oxyds mit der Säure, die Zersetzung eines Theils der Salpetersäure, so kann man doch im Allgemeinen annehmen, dafs die Metalle, welche die gröfste Verbrennungswärme im Sauerstoffgas besitzen, auch mehr Wärme entbinden, wenn sie sich in Salpetersäure lösen.

Andrews *) theilt ferner die Resultate einer grofsen Reihe von Versuchen mit, welche er über die Wärmeeffecte angestellt, die bei Substitution eines Metalls durch das andere in neutralen Salzen eintreten. Die Hauptschlufsfolgerung, zu welcher diese Versuche führten, ist schon früher bekannt geworden **). — Die Methode war ganz ähnlich derjenigen, welche bei der Lösung von Metallen in Salpetersäure angewendet wurde. Bei den Versuchen mit concentrirten Lösungen von Kupferoxydsalzen und metallischem Zink wurden erstere in ein kleines Glasgefäfs gebracht, in welchem sich ein oben offenes, mit feinem Pulver von metallischem Zink gefülltes Glasrohr befand. Das Glasgefäfs wurde verschlossen in den Calorimeter, letzteres mit einem Deckel verschlossen und in ein Gefäfs von Weifsblech gesetzt. Das Ganze wurde in einen Cylinder gebracht, welcher in Rotation versetzt werden konnte. Nachdem vorher die Temperatur bestimmt war, wurde dem Apparat eine halbe Umdrehung ertheilt, so dafs das metallische Zink mit der Kupferlösung in Berührung kam. Nachdem die Rotation 5½ Minute gedauert hatte, war das Kupfer vollständig gefällt und die entbundene Wärme gleichmäfsig durch den Apparat verbreitet. Die Anfangstemperatur des Wassers wurde so gewählt, dafs die Correctionen wegen des Einflusses der Umgebung nur höchst unbedeutend ausfielen. Folgende Zahlen drücken die Wärmeeinheiten aus,

*) Pogg. Ann. LXXXI, 73 aus Philos. Trans. 1848.

**) Diese Annalen LXVIII, 185.

welche bei Ersetzung eines Metalls durch das andere entbunden wurden :

	Vom gefällten Metalle	
	1 Grm.	1 Aeq.
Kupfersalze durch Zink	868	3435
Kupfersalze durch Eisen	592	2342
Kupfersalze durch Blei	268	1061
Silbersalze durch Zink	426	5747
Silbersalze durch Kupfer	161	2176
Bleisalze durch Zink	182	2357
Quecksilbersalze durch Zink	333	4166
Platinsalze durch Zink	899	11085.

Zur Prüfung des Satzes, dafs ein Metall C durch A ersetzt, soviel Wärme entbindet als bei der Ersetzung von C durch B und von B durch A zusammen frei werden, dienen folgende Beispiele :

1 Aeq. Blei ausgeschieden durch Zink giebt 2357 Einh.
1 » Kupfer » » Blei » 1061 »
1 » » » » Zink also 3418 »

Das experimentelle Resultat ist 3435 Einheiten. Ferner :

1 Aeq. Kupfer gefällt durch Zink giebt 3435 Einh.
1 » Silber » » Kupfer » 2176 »
1 » » » » Zink » 5611 »

Das experimentelle Resultat ist 5747, nur um $\frac{1}{47}$ von dem theoretischen abweichend. Ebenso müfste 1 Aeq. Quecksilber, gefällt durch Zink, 731 Wärmeeinheiten, 1 Aeq. Platin gefällt durch Kupfer, 7650 Einheiten, gefällt durch Quecksilber, 6919 Einheiten entbinden.

Die Wärme, welche bei der Verbrennung der Körper in Sauerstoffgas entbunden wird, ist der Gegenstand zahlreicher Forschungen von Dulong, Grassi und Favre und Silbermann gewesen. Schon mehrmals sind Resultate solcher Un-

tersuchungen in diesen Annalen mitgetheilt worden *). — Wasserstoffgas, Kohlenoxyd, Cyangas, Eisen, Zinn und Antimon entbinden sehr nahe gleich viel Wärme bei Verbindung mit einem gleichen Volum Sauerstoffgas. Die Zahlen weichen um weniger, als $\frac{1}{10}$ ihres Betrags von einander ab, doch nur dann, wenn man die unmittelbaren Ergebnisse der Beobachtung nimmt. Bringt man dagegen Correctionen wegen Aenderung der Aggregatform an, so besteht die Uebereinstimmung nicht länger. Bei der Verbrennung von Kohle z. B. ist das Product gasförmig, während es bei der Verbrennung von Wasserstoffgas tropfbarflüssige Form annimmt. — Zinnoxydul kann noch mit zu dieser Gruppe gerechnet werden, vielleicht auch Phosphor, dessen Verbrennungswärme etwas geringer ist. — Schwefel, Kupfer und Kupferoxydul entbinden bei ihrer Verbrennung etwas mehr als die Hälfte der Verbrennungswärme der vorigen Gruppe. Kohle steht zwischen beiden Gruppen; die Verbrennungswärme des Zinks und noch mehr die des Kaliums übertrifft die aller genannten Körper. — Die Bestimmung der Verbrennungswärme einer grofsen Menge von Kohlenwasserstoffen, Aetherarten und organischen Säuren durch Favre und Silbermann haben die Ansicht widerlegt, als wäre, wenn man von jeder Verbindung den Sauerstoff in Form von Wasser abzieht, die Verbrennungswärme der übrigbleibenden Elemente die nämliche, wie im freien Zustande.

Bei der Reduction von Eisenoxyd durch Wasserstoffgas findet keine bemerkbare Wärmeentwickelung statt, die Reduction von Kupferoxyd durch das nämliche Gas geht unter Feuererscheinung von Statten, was damit vollkommen harmonirt, dafs Wasserstoffgas bei seiner Verbindung mit Sauerstoff eben so viel Wärme entbindet, als Eisen, und zweimal so viel als Kupfer. — Dieselben Körper in verschiedenen allotropischen Zu-

*) Diese Annalen, LVI, 185; LX, 155; LXVIII, 186; LXXII, 208.

ständen, wie z. B. Kohle oder Schwefel, haben verschiedene Verbrennungswärme, wie Favre und Silbermann bewiesen haben. Dieselben Physiker fanden, dafs Kohle bei der Verbrennung in Stickoxydul eine gröfsere Wärmemenge entwickelt, als bei Verbrennung in Sauerstoff. Demnach müfste bei Zerlegung von Stickoxydul in seine Elemente Wärme frei werden, und in der That wollen Favre und Silbermann diefs direct bestätigt haben.

Eisen, Zinn und Antimon entbinden bei der Verbrennung in Chlor ungefähr eben so viel Wärme, als bei der Verbindung mit Sauerstoff. Zink entwickelt in Chlorgas mehr Wärme (6309 : 5366), Kupfer ungefähr doppelt so viel in Chlor als in Sauerstoff (3805 : 2394), Phosphor dagegen in Chlor weniger, als in Sauerstoff (2683 : 4509). Die gröfste Wärmemenge bei Verbrennung in Chlor entwickelt Kalium.

Der nämliche Körper entwickelt weniger Wärme mit Brom, als mit Chlor, weniger mit Jod, als mit Brom. Die gröfsere Wärmeentwickelung im Chlor kommt theilweise auf Rechnung des Gaszustandes vor der Verbindung.

Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Joule *) hat das mechanische Aequivalent der Wärme wiederholt nach seiner früheren Methode der Reibung fester Körper an flüssigen, in welchen sie rotiren, bestimmt und noch eine andere Bestimmungsart zugefügt, indem er zwei gufseiserne Scheiben, welche mit ihren konisch abgedrehten Rändern aufeinander pafsten, und mit Quecksilber umgeben wurden, auf-

*) Phil. Trans. 1850, I, 61; Chem. soc. Qu. J. III, 316; Phil. Mag. [3] XXXV, 533.

einander reiben liefs. — Die Bewegung der rotirenden Axe wurde durch herabsinkende Gewichte vermittelt. Nachdem der ganze Apparat einerlei Temperatur angenommen hatte, liefs man die Gewichte 20mal herabsinken und beobachtete dann die Temperatur, welche die Flüssigkeit nun angenommen hatte. Da die Temperatur des umgebenden Raumes am Anfang, in der Mitte und am Ende des Versuchs gemessen und die Abkühlungsgeschwindigkeit des Apparats unter ganz entsprechenden Umständen durch directe Versuche gefunden worden war, so konnten die Correctionen wegen Verlust oder Gewinn an Wärme durch die Umgebung sehr genau berechnet werden. Ebenso wurde der Theil der mechanischen Kraft in Abzug gebracht, welcher den herabsinkenden Gewichten eine Endgeschwindigkeit ertheilte, und derjenige, welcher zur Ueberwindung der Reibung der Rollen und der Steifigkeit der Schnüre verwendet werden mufste.

Die Resultate in Metergrammes waren die folgenden :

	Aeq. in der Luft	Aeq. im luftleeren Raum
Reibung an Wasser	424,42	423,90
„ „ Quecksilber 1. Reihe	424,49	423,96
„ „ „ 2. „	425,88	425,36
„ „ Gufseisen 1. „	426,26	425,73
„ „ „ 2. „	425,10	425,12.

Joule glaubt, dafs die letzteren Resultate mit Gufseisen etwas zu grofs ausgefallen seyen, weil ein Theil der Kraft gedient habe, den Apparat in tönende Vibrationen zu versetzen. Da ein ähnlicher Einflufs auch bei den Versuchen mit Flüssigkeiten, wiewohl in geringerem Mafse sich geltend machte, so glaubt Joule 423,55 als das wahre mechanische Aequivalent der Wärme annehmen zu dürfen.

Erniedrigung des Gefrierpunkts des Wassers durch mechanischen Druck.

James Thomson *) hatte aus Carnot's Fundamentalsatz der Theorie der bewegenden Kraft der Wärme geschlossen, dafs die Temperatur des schmelzenden Eises durch Einwirkung äufseren Drucks erniedrigt werde. Er hatte ferner aus Regnault's Messungen der latenten Wärme und der Spannkraft des Wasserdampfs in der Nähe des Gefrierpunktes abgeleitet, dafs bei Hinzufügung von n Atmosphären zum Drucke einer Atmosphäre der Gefrierpunkt um $t = n \cdot 0{,}0075$ Grade Celsius sinken müsse. W. Thomson **) hat nunmehr die experimentelle Bestätigung zu jener theoretischen Schlufsfolgerung geliefert. Er liefs sich ein Schwefelätherthermometer anfertigen, dessen Behälter 3,5 Zoll lang und $\frac{1}{8}$ Zoll weit war, dessen Röhre eine Länge von 6,5 Zoll hatte, und auf 5,5 Zoll Länge in 220 gleiche Theile getheilt war. Das Thermometer wurde ganz verschlossen und in eine Glasröhre, die es eben fafste, hermetisch eingeschmolzen. 212 Abtheilungen der Röhre entsprachen dem Intervall von 31° bis 34° Fahrenheit, eine Abtheilung war gleich $\frac{1}{75}$ bis $\frac{1}{85}$ Grad Fahrenheit. Ein Oersted'scher Wassercompressionsapparat wurde mit Wasser und klaren Eisstücken gefüllt, eine Glasröhre von 12 Zoll Länge und $\frac{1}{16}$ Zoll Weite als Manometer eingesenkt, sodann das Aetherthermometer, indem zugleich dafür gesorgt wurde, dafs der Theil der Röhre, wo die Ablesungen zu machen waren, frei von Eis blieb. — Das Thermometer stand auf Theilstrich 67, sank aber auf 61, als ein Druck von 12 bis 15 Atmosphären angewendet wurde, und stieg wieder, wenn der Druck nachliefs.

*) Edinb. Trans. Vol. XVI.

**) Phil. Mag. [3] XXXVII, 123; Pogg. Ann. LXXXI, 163.

Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs war die Wirkung auf das Thermometer jedesmal deutlich. — Ein Druck von 8,1 Atmosphären hatte nach Thomson's Schätzung eine Senkung des Thermometers um 7,5 Abtheilungen, ein Druck von 16,8 Atmosphären um 16,5 Abtheilungen hervorgebracht, was 0,°106 und 0°,232 F. gleich kommt, während die obige Formel 0°,109 und 0°,227 F., also fast ganz dieselben Werthe liefert. — Eine ähnliche Wirkung mufs man bei allen Flüssigkeiten beobachten, welche sich beim Festwerden ausdehnen; dagegen mufs äufserer Druck den Gefrierpunkt derjenigen Flüssigkeiten erhöhen, welche beim Gefrieren sich zusammenziehen. — Clausius hat in einer Arbeit über die mechanische Theorie der Wärme *) zwar den Carnot'schen Grundsatz nicht ganz unverändert angenommen, allein die Modification hat keinen Einfluſs auf die eben erwähnte, von Thomson gezogene Consequenz. Clausius **) findet das Verhältnifs der Senkung des Schmelzpunktes in Celsius'schen Graden zur Zunahme des Drucks in Atmosphären, also nach der obigen Bezeichnungsweise $\frac{t}{n}$, oder nach Clausius $\frac{dt}{dp}$, ausgedrückt, wie folgt:

$$\frac{t}{n} = -\frac{A(a+t')(s-6)}{r}, = \frac{dt}{dp} \quad (1)$$

worin $\frac{1}{A}$ das mechanische Aequivalent der Wärme, nach Joule $= 423{,}55$, $a = 273$, und in Bezug auf das Wasser $t' = 0$ die Temperatur des Schmelzpunkts, $r = 79$ die latente Schmelzungswärme, $6 = 0{,}001$ das Volumen der Gewichtseinheit der Flüssigkeit, $s = 0{,}001087$ das Volumen der Gewichtseinheit des starren Körpers bedeutet. Setzt man diese Werthe ein, so kommt $\frac{dt}{dp} = -0{,}00733$, was sehr nahe mit dem experimentellen Resultate W. Thomson's übereinstimmt.

---

*) Pogg. Ann. LXXIX, 368 und 500.

**) Pogg. Ann. LXXXI, 168.

Clausius erhält noch eine andere interessante Gleichung:

$$\frac{dr}{dt} + c - h = A(s - 6)\frac{dp}{dt} \quad (2).$$

Hierin bedeuten zwar c und h die spec. Wärme des flüssigen und festen Körpers unter der Voraussetzung, dafs sich nicht blofs die Temperatur, sondern auch der Druck der Gleichung (1) entsprechend ändert; doch kann man für c—h mit grofser Annäherung die Differenz der spec. Wärme im gewöhnlichen Sinne nehmen, da die Aenderungen bei beiden Gröfsen in einerlei Sinn liegen und ohnedem sehr klein sind, da, wie Regnault gezeigt hat, Wasser durch eine Vermehrung des Drucks um 10 Atmosphären noch nicht um $\frac{1}{15}$° C. erwärmt wird. — Setzt man den Werth für $\frac{dp}{dt}$ aus (1) in die Gleichung (2), so erhält man

$$\frac{dr}{dt} = c - h + \frac{r}{a + t} = 0{,}52 + 0{,}29 = 0{,}81.$$

d. h. für jeden Grad, um welchen der Gefrierpunkt des Wassers durch Druck erniedrigt wird, nimmt die latente Wärme um 0,81 ab. — Auf denjenigen Theil der Verminderung der latenten Wärme, welcher durch c—h ausgedrückt ist, hatte schon Person *) aufmerksam gemacht. Er tritt schon ein, wenn man den Gefrierpunkt des Wassers, ohne den Druck zu vermehren, allein dadurch erniedrigt, dafs man es sorgfältig vor jeder Erschütterung bewahrt. — Der andere Theil $\frac{r}{a+t}$ = 0,29 entspricht der durch den Druck vollbrachten äufsern Arbeit.

*) Diese Annalen LXIV, 179.

Spannkraft der Dämpfe in höheren Regionen.

Wisse *) hat in den Jahren 1845 bis 1849 an mehren in der Nähe des Aequators und in verschiedenen Höhen gelegenen Stationen gleichzeitig den Barometerstand und den Siedepunkt des Wassers, theils mit Regnault's hypsometrischem Apparate, theils in einem besonderen gröfseren Gefäfse gemessen, und Regnault **) hat einige dieser Resultate mit den Spannkräften verglichen, welche aus seiner Tafel ***) folgen. Die Uebereinstimmung war, wie die folgenden Zahlen beweisen, höchst befriedigend.

Stationen	Siede-temperatur	Barometer-stand nach Wisse	Spann-kräfte nach Regnault	Unterschied
		mm	mm	mm
Guayaquil . . .	99°,70	752,10	751,87	+ 0,23
Chorrerita . . .	97°,96	706,86	706,24	+ 0,62
Penita	97°,69	698,50	699,36	— 0,86
Mindo	95°,93	656,26	655,85	+ 0,41
Mindo	96°,00	657,40	657,54	— 0,14
Ibarra	92°,96	587,14	587,53	— 0,39
Quito	90°,95	545,15	544,75	+ 0,40
Quito	90°,91	544,18	543,93	+ 0,25
El Corral	88°,53	496,87	496,72	+ 0,15
Pichincha	85°,16	435,81	435,78	+ 0,03
Ebendaselbst Gipfel	84°,83	430,29	430,15	+ 0,14

*) Ann. chim. phys. [3] XXVIII, 118.

**) Ann. chim. phys. [3] XXVIII, 123.

***) Diese Annalen, LII, 162.

Ueber den Einfluſs der Elemente auf den Siedepunkt organischer Verbindungen.

Schröder *) hat sich bemüht, Zahlenwerthe aufzufinden, welche den mittleren Einfluſs eines Aequivalents Kohlenstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff, oder auch gewisser Complexe von Aequivalenten auf den Siedepunkt organischer Verbindungen darstellen sollen. Er geht dabei von der Ansicht aus, daſs der Siedepunkt T einer organischen Verbindung $C_m H_n O_p$ immer durch eine Formel:

$$T = C + \Delta C + m \,.\, c + n \,.\, h + p \,.\, o$$

ausgedrückt werden könne, worin c, h, o den mittleren Einfluſs eines Aequivalents Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auf den Siedepunkt bedeuten, während C eine von der gebrauchten Thermometerscale abhängige Constante ist und ΔC eine Aenderung in dieser Constante, die für verschiedene Reihen analoger Verbindungen verschieden seyn kann.

Schröder benutzt zunächst 21 Combinationen von Aetherarten und Kohlenwasserstoffen, welche sich um einmal oder mehrmals O_2 in der Zusammensetzung unterscheiden. Die Summe aller Siedepunktsdifferenzen, dividirt durch die Anzahl von O_2 in den Formeldifferenzen, giebt $\frac{1301}{46} = 28°,28 = 2 \,.\, 0$ für den mittleren Einfluſs von O_2 auf den Siedepunkt. — Sieben Combinationen von Säuren mit Kohlenwasserstoffen geben den Einfluſs von O_4 zu $\frac{1009}{7} = 144°,16$, und Schröder macht darauf aufmerksam, daſs $\frac{144°,16}{5} = 28°,83$, sowie, daſs die Siedhitze der Säuren und der mit ihnen metameren Aetherarten sich um 3mal 28° bis 29° von einander unterscheiden.

*) Pogg. Ann. LXXIX, 34.

Um weiter den mittleren Einfluſs des Kohlenstoffs zu finden, berechnet Schröder zunächst den von C_2 O_2 aus 19 Combinationen von Aetherarten und Kohlenwasserstoffen zu $\frac{2315}{40}$ = 57°,88 = 2 . 28°,94. Zieht man hiervon den Einfluſs von O_2 ab, so bleibt 57,88 — 28,28 = 29,60, und Schröder glaubt hiernach den Einfluſs von C_2 dem von O_2 gleich annehmen zu dürfen.

Der Einfluſs von C_2 O_4 ergiebt sich aus 10 Combinationen von Kohlenwasserstoffen und Aetherarten $\frac{955}{11}$ = 86,82 = 3 . 28,94, wodurch Schröder seine eben angedeutete Ansicht noch weiter bestätigt sieht. Er sucht ferner den Einfluſs des Kohlenstoffs noch direct zu bestimmen, indem er alle Aetherarten unter sich und alle Kohlenwasserstoffe unter sich combinirt, welche sich in ihrer Zusammensetzung nur um Kohlenstoffatome unterscheiden. Aus 17 Combinationen der ersten Art und 56 Combinationen der zweiten Art ergiebt sich für den Einfluſs von C_2 der Werth $\frac{6021}{202}$ = 29°,82, was Schröder hinreichend mit dem auf anderem Wege gefundenen Werthe zu stimmen scheint, obgleich, wie er selbst bemerkt, die 17 Combinationen der Aetherarten für sich den Werth 27°,59, die 56 Combinationen der Kohlenwasserstoffe den Werth 30°,83 geben.

Wenn man aus den bis jetzt gefundenen Mittelzahlen wieder das Mittel nimmt, so ergiebt sich als mittlerer Einfluſs von C_2 oder O_2 = 28°,85; wenn man dagegen alle Combinationen einzeln in Anschlag bringt und das Mittel nimmt, ergiebt sich 29°,23. Schröder glaubt, daſs nach der letzteren Methode den Kohlenwasserstoffen ein, durch Nichts zu rechtfertigender, überwiegender Einfluſs eingeräumt sey, und bleibt darum bei dem Werthe 28°,8 stehen.

Um den Einfluſs des Wasserstoffs zu finden, combinirt Schröder die Kohlenwasserstoffe, Aetherarten und Säuren, welche sich in der Zusammensetzung um n . $C_4 H_2$ unterscheiden, und aus 24 Combinationen ergiebt sich der Einfluſs der Gruppe $C_4 H_2$ auf den Siedepunkt $= \frac{2187}{43} = 50°,86$. Zieht man hiervon den Einfluſs von $C_4 = 57°,6$ ab, so bleibt $-6°,74$ für den Einfluſs von H_2, was Schröder als hinlänglich nahe mit $-\frac{28,8}{4} = -7°,2$ zusammenfallend betrachtet. Der Einfluſs des Wasserstoffs ist also hiernach ein erniedrigender und steht zu dem des Kohlenstoffs und Sauerstoffs in einfachem Verhältnisse. — Bei den zusammengesetzten Aetherarten, welche sich in ihrer Zusammensetzung um n . $C_2 H_2$ unterscheiden, soll sich nach Schröder die Siedepunktsdifferenz gröfser herausstellen, wenn jener Unterschied auf die Säure, als wenn er auf die Basis fällt. Aus 43 Combinationen von Verbindungen der ersten Art ergiebt sich der Einfluſs von $C_2 H_2$ zu $\frac{3049}{143} = 21°,32$, was nahe gleich $28,8 - 7,2 = 21,6$ ist, wie sich auch der Einfluſs von $C_2 H_2$ dem Obigen zufolge berechnen müfste. Aus den Verbindungen der zweiten Art erhält man den Einfluſs von $C_2 H_2$ gleich $14°,0$; was für H_2 einen negativen Einfluſs nahe gleich $\frac{1}{2} . 28,8 = 14°,4$ ergeben würde. Schröder hält es nicht für unwahrscheinlich, daſs ein solcher Einfluſs dem Complex H_2 in gewissen Verbindungsreihen zukomme. — Aus den Methyl- und Amylverbindungen, welche sich in der Basis um 4 . $C_2 H_2$ unterscheiden, erhält man im Mittel die Siedepunktsdifferenz $71°,20$, nach Schröder als identisch mit $\frac{5}{2} . 28,8 = 72°,0$ zu nehmen, was für $C_2 H_2$ einen Werth $\frac{72,0}{4} = 18°,0$ giebt. Dieser Werth paſst nicht in die Reihe :

7,2; 14,4; 21,6; 28,8, und Schröder begnügt sich, als möglich anzunehmen, dafs die Abweichung 21,6 — 18,0 = 3,6 als $= \frac{1}{8}$. 28,8 dennoch eine jener Reihe verwandte physikalische Bedeutung habe.

Die Formel für den Siedepunkt der chemischen Verbindung $C_m H_n O_p$, wobei das Aequivalent so angenommen ist, dafs es in Gasform 4 einfache Atomvolume giebt, heifst demnach $T = C + \Delta C + 28{,}8 \cdot \frac{m+p}{2} - 7{,}2 \frac{n}{2}$. Um zu Bestimmungen von C und Δ C zu gelangen, geht Schröder von der Annahme aus, dafs Δ C für möglichst viele Verbindungsreihen Null seyn müsse, und, wenn es einen andern Werth habe, dieses ein einfaches Multiplum oder Submultiplum von 28,8 seyn solle. — Für Wasser findet Schröder $C + \Delta C = 78°{,}4$, für Aether, für welches $\Delta C = 0$ angenommen wird, $C = -72°{,}5$, demnach für Wasser $\Delta C = 150{,}9$, oder als Multiplum von 7°,2 genauer $= -21 \cdot 7{,}2 = -151°{,}2$. Die allgemeine theoretische Formel zur Berechnung der Siedepunkte ist demnach :

$$T = -72°{,}8 + \Delta C + 28°{,}8 \frac{m+p}{2} - 7°{,}2 \frac{n}{2}.$$

Je gröfser Δ C, desto geringer ist, wie sich Schröder ausdrückt, die relative Flüchtigkeit der Substanz. Für die Mehrzahl der Verbindungsreihen ist $\Delta C = 0$, oder doch ein kleiner Werth.

So ist z. B. für

	Δ C	die Siedepunktsformel :
1. d. Kohlenwasserstoffe	0	$T = 28°{,}8 \cdot \frac{m}{2} - 7°{,}2 \frac{n}{2} - 72°{,}8$
2. die Aethylätherarten	0	$T = 28°{,}8 \cdot \frac{m+p}{2} - 7°{,}2 \frac{n}{2} - 72°{,}8$
3. die Methylätherarten	+ 7°,2	$T = 28°{,}8 \cdot \frac{m+p}{2} - 7°{,}2 \frac{n}{2} - 65°{,}6$
4. die Amylätherarten	— 7°,2	$T = 28°{,}8 \cdot \frac{m+p}{2} - 7°{,}2 \frac{n}{2} - 80°{,}0$
5. die Alkohole u. Säure $C_{2n} H_{2n} O_4$ . . .	+86°,4	$T = 28°{,}8 \cdot \frac{m+p}{2} - 7°{,}2 \frac{n}{2} + 13°{,}6$

Die Schwankungen um den nach der Formel berechneten Werth, welche nach Schröder immer durch ein Glied der Reihe $\pm$ 7°,2; $\pm$ 14°,4; $\pm$ 21°,6; $\pm$ 28°,8 u. s. w. ausgedrückt seyn sollen, gehen bei Nr. 1 nicht über $\pm$ 21°,6; bei Nr. 2 nicht über 28°,8; bei Nr. 3 kaum über $\pm$ 7°,2; bei Nr. 4 liegen sie zwischen $\pm$ 7°,2 und — 36°,0; bei Nr. 5 zwischen $\pm$ 14°,4. Doch muſs man hier und da einige Verbindungen als Ausnahmen ausschlieſsen.

Kopp*) hat die Arbeit Schröder's, deren Resultate im Vorhergehenden mitgetheilt sind, einer ausführlichen Kritik unterworfen. Er weist nach, daſs die Lösung der Aufgabe, die Werthe von C, Δ C, c, h und o in der Gleichung $T = C + \Delta C + m\,c + n\,h + p\,.\,o$ zu bestimmen, unmöglich sey, da man auch im günstigsten Falle, wenn man nämlich annehmen dürfe, daſs der Einfluſs von C, H und O in allen Verbindungen, homologen, wie nicht homologen, der nämliche sey, dennoch, wenn man z. B. Verbindungen von x verschiedenen Reihen in Betracht ziehe, $x + 3$ Unbekannte und nur $x + 1$ Bedingungsgleichungen erhalte. Nur mit der bewuſsten oder unbewuſsten, aber durch Nichts gerechtfertigten Annahme, daſs $C + \Delta C$ in verschiedenen Verbindungsreihen gleich groſs sey, hätten sich verschiedene Forscher an die Lösung der Aufgabe begeben können, sie seyen aber darum auch zu sehr abweichenden Resultaten bezüglich des Einflusses der Elemente C, H und O oder von Complexen derselben gelangt, was Kopp im Einzelnen nachweist. — Für ganz unzulässig erklärt ferner Kopp die Methode, wie Schröder im Einzelnen zu seinen Resultaten gelangt. Obgleich dieser nämlich von der Menge der zur Ableitung der Mittelwerthe herbeigezogenen Kohlenwasserstoffverbindungen und Aetherarten diejenigen von Vornherein „principiell“ ausschlieſst, welche von

*) Pogg. Ann. LXXXI, 374.

dem voraussichtlichen Mittel allzusehr abweichende Ergebnisse liefern würden, so harmoniren die übrig bleibenden und wirklich benutzten Verbindungen doch so wenig, dafs die Berechtigung zu einem arithmetischen Mittel eigentlich gar nicht vorhanden ist. — So schwanken die 21 Werthe für den Einflufs von O_2, aus welchen der Mittelwerth gewonnen wird, zwischen 16 und 38, die 7 Werthe für O_4 zwichen 126 und 164, die Werthe für den Einflufs von C_2 O_2 zwischen 36 und 72, die für den Einflufs von C_2 O_4 zwischen 64 und 99, die 17 Werthe für den Einflufs von C_2 aus den Aetherarten zwischen 23 und 33, und die 56 Werthe aus den Kohlenwasserstoffen gar zwischen 0 und 52. Auch die Zahlen, aus welchen das Siedepunktsäquivalent des Wasserstoffs abgeleitet wird, stimmen nicht besser. Daher kommt es denn auch, dafs die gefundenen Mittelwerthe, wie Kopp zeigt, oft schon dadurch beträchtlich anders ausgefallen wären und gar nicht mehr in die Reihe 7,2; 14,4; 21,6; 28,8 gepafst hätten, wenn Eine Substanz mehr zugezogen oder Eine weggelassen worden wäre, ja wenn Schröder sich in dem, was er einmal für passend und statthaft erklärt, nur hätte consequent bleiben wollen. Insbesondere geht Schröder bei Aufsuchung des Siedepunktsäquivalents des Wasserstoffs, um mifsliebige Resultate zu vermeiden, zu der Annahme zurück, dafs C_2 H_2 nicht in allen Verbindungen gleichen Einflufs übe, während er bei den bezüglichen Bestimmungen für den Kohlenstoff und Sauerstoff gerade dadurch, dafs er möglichst viele Combinationen in Bausch und Bogen zusammenstellt, über die möglichen besonderen Einflüsse, welche in verschiedenen Reihen sich etwa geltend machen möchten, wegzukommen und zu einem Mittelwerth von physikalischer Bedeutung zu gelangen hofft. Kopp weist im Einzelnen nach, wie alle Proben, auf welche Schröder seine Resultate stellen kann, illusorisch sind, wenn er daneben zugiebt, dafs Abweichungen, welche Multipla von 3°,6 sind, ihn an seinen

Ansichten nicht irre machen. Schröder selbst macht zwar darauf aufmerksam, wie die Sicherheit der Siedepunktsbestimmungen in vielen Fällen kaum jene Grenze von 3°,6 erreiche, dennoch aber widersteht er dem Zauber der Hypothese nicht, dafs solche Abweichungen nach Multipeln von 3°,6 in der Natur begründet seyen. — Den oben angeführten Siedepunktsformeln für verschiedene Verbindungsreihen kann, nach Kopp's Ansicht, kein Werth beigelegt werden, da nicht nur die Grundlage, auf welcher sie errichtet wurden, unhaltbar ist, sondern sie mit dieser selbst im offensten Widerspruch stehen — wie sie z. B. den Einfluſs von $C_2 H_2$ in den Säuren $C_{2n} H_{2n} O_4$ ebensogrofs geben, als in den Aetherarten $C_{2n} H_{2n} O_4$, während vorher Schröder ausdrücklich diesen Einfluſs verschieden angenommen —, und weil diese Formeln endlich die Siedepunkte der Flüssigkeiten nicht geben, wie sie sind, sondern mit Schwankungen von $\pm$ 7°,2; $\pm$ 14°,4; $\pm$ 21°,6; $\pm$ 28°,8 u. s. w. behaftet.

Strahlende Wärme.

Die absoluten Werthe des Absorptionsvermögens verschiedener Substanzen und bei Anwendung verschiedener Wärmequellen sind neuerdings von Provostaye und Desains *) gemessen worden. Ihre Methode gründet sich auf folgende Betrachtung. Wenn ein Thermometer unter dem Einfluſs einer constanten Wärmequelle stationär geworden ist, empfängt es so viel Wärme von der Quelle, als es an die Umgebung abgiebt. Wenn die Wärmequelle eine hohe Temperatur hat, ist diejenige Wärmemenge, welche sie vom Thermometer zurück empfängt, zu vernachlässigen gegen die Wärme, welche sie ihm

*) Ann. chim. phys. [3] XXX, 431.

zusendet, und man kann dann die vom Thermometer aufgenommene Wärme proportional annehmen dem Absorptionsvermögen derjenigen Substanz, mit welcher die Kugel überzogen ist. — Andererseits erfolgt, wenn vom Thermometer aus die Wärmequelle unter einem kleinen Gesichtswinkel erscheint, die Abkühlung gerade so, als wenn das Thermometer allein in der umschliefsenden Hülle vorhanden wäre. Um daher die Absorptionsvermögen zweier Substanzen zu vergleichen, bedeckt man damit nach einander die Kugel des nämlichen Thermometers, setzt diese der Einwirkung der Wärmequelle aus und mifst die Abkühlungsgeschwindigkeit, welche der stationären Temperatur entspricht, die das Thermometer nach kurzer Zeit angenommen hat.

Provostaye und Desains verglichen die Absorptionsvermögen verschiedener Substanzen mit dem des Kienrufses, welches sie als vollkommen annahmen, da diese Substanz weder regelmäfsig reflectirt, noch merklich zerstreut. Ein sehr empfindliches Thermometer, dessen Kugel mit der betreffenden Substanz überzogen war, ward in eine innen geschwärzte Hülle gebracht, in welcher eine sphärische Linse Wärmestrahlen, welche entweder von der Sonne oder von einer Lampe (à modérateur) kamen, nahe bei der Thermometerkugel in einen Brennpunkt vereinigte. Nachdem man vorläufig die Temperaturen annähernd bestimmt hatte, bei welchen das Thermometer stationär werden mufste, wurden die diesen und benachbarten Temperaturen entsprechenden Abkühlungsgeschwindigkeiten genau gemessen, sodann mittelst eines glühenden Metallblechs die Temperatur etwas über den stationären Punkt erhöht und dieser dann nach wieder erfolgter Abkühlung genau abgelesen. — Es ergaben sich folgende Resultate :

	Sonnenwärme Absorptionsvermögen		Wärme der Lampe Absorptionsvermögen
Bleiweifs	0,19	Platinschwarz	1,00
Blattgold	0,13	Zinnober	0,285
Blattsilber	0,075	Bleiweifs	0,21
		Gepulvertes Silber	0,21
		Blattgold	0,04.

Aus den theoretischen Beobachtungen, womit Provostaye und Desains ihre Methode begründeten, ergab sich die Folgerung, dafs ein mit Blattgold überzogenes Thermometer unter dem Einflufs der Sonnenstrahlen im luftleeren Raume einen weit bedeutenderen Temperaturüberschufs über die Umgebung annehmen müsse, als wenn es mit Bleiweifs überzogen wäre; während sich im lufterfüllten Raume das Verhältnifs der Temperaturüberschüsse beinahe der Gleichheit nähern müsse. Der Versuch bestätigte diese Folgerung vollkommen; so dafs also ein Körper, welcher 0,96 der einfallenden Wärme reflectirt, im leeren Raume sich in der That stärker erwärmt, als das Bleiweifs, dessen Absorptions- und Emissionsvermögen bis zu 150° dem des Kienrufses gleich kommt. Wenn einerseits nach der obigen Tabelle das Bleiweifs 5mal mehr Wärmestrahlen der Lampe aufnimmt, als das Blattgold, so sendet es andererseits 25mal mehr dunkle Wärmestrahlen aus, so dafs im leeren Raum, für einen gleichen Temperaturüberschufs, die Abkühlungsgeschwindigkeit des Bleiweifses 25mal gröfser ist. Im lufterfüllten Raume ist dagegen das Verhältnifs der Abkühlungsgeschwindigkeiten 1,64, es kann daher das stärkere Absorptionsvermögen nicht mehr compensirt werden.

Bei Körpern, die, wie die polirten Metalle, nur wenig Wärme zerstreuen, kann das Absorptionsvermögen auch einfach aus der Stärke der Reflexion abgeleitet werden, zu welcher es sich complementär verhält. Auf diese Weise erhielten Provostaye und Desains die folgenden Werthe :

	Absorbirte Wärme				
	der Sonne	der Lampe à modérateur	der Locatell'schen Lampe	d. gesalzenen Alkoholflamme	eines Kupferblechs von 400°
Stahl . .	0,42	0,34	0,175	0,12	—
Spiegelmetall	0,34	0,30	0,145	—	—
Platin . .	0,39	0,30	0,17	0,14	0,105
Zink . . .	—	0,32	0,19	—	—
Zinn . . .	—	0,32	0,15	—	—
Messing .	—	0,16	0,07	0,06	0,055
Gold . .	0,13	—	0,045	—	0,045
Sehr glänz. pol. Silberplatten	0,38	0,035	0,025	—	—

Die Werthe sind für alle Incidenzen von 0 bis 70° anwendbar. Bei den Metallen, bei welchen nicht alle Zerstreuung vermieden werden konnte, sind sie etwas zu stark. In jedem Falle aber beweisen sie deutlich, dafs die Absorption sich mit der Natur der Wärmequelle ändert.

Aus der Gleichheit des Emissions- und Absorptionsvermögens haben Provostaye und Desains für das letztere Vermögen und für eine Wärmequelle von 200° die folgenden Werthe abgeleitet:

Silber	0,025
Gold	0,04
Kupfer	0,05
Platin	0,10.

Provostaye und Desains *) haben gefunden, dafs die Stärke der Reflexion, welche von der Sonne kommende Wärmestrahlen verschiedener Brechbarkeit an Metalloberflächen bei dem nämlichen Einfallwinkel erleiden, bei einigen Metallen mit der Brechbarkeit wächst, bei andern abnimmt, wie diefs Jamin

*) Ann. chim. phys. [3] XXX, 276.

auch bei der Reflexion des Lichtes nachgewiesen hatte in Uebereinstimmung mit den Cauchy'schen Reflexionsformeln. Die Metalle, welche die weniger brechbaren Lichtstrahlen vorzugsweise reflectiren und in Folge davon eine Hinneigung zur gelben und rothen Färbung zeigen, wie Messing, Kupfer, Spiegelmetall, sind es auch, welche die weniger brechbaren Wärmestrahlen am besten zurückwerfen, während Stahl und Zink das umgekehrte Verhalten zeigen.

Weiter haben die genannten Forscher die Stärke der Reflexion bei wechselnder Incidenz und an verschiedenen Metallen gemessen, indem sie Wärmestrahlen anwandten, welche von einer Lampe mit doppeltem Luftzuge ausgegangen und polarisirt waren, so dafs die Schwingungen das einemal senkrecht zur Einfallebene, das anderemal in derselben erfolgten. Die Intensität des reflectirten Strahles nahm im ersten Falle bei wachsender Incidenz zu, im letzten Falle ab, zwischen den folgenden Grenzen :

Incidenz	Spiegelmetall	Stahl	Platin	Zinn	Zink	Silber	Messing
Schwingungen senkrecht zur Einfallebene :							
30°	0,71	0,69	0,687	0,69	0,685	—	0,875
76°	0,89	0,90	0,865	0,888	0,835	0,98	0,895
Schwingungen in der Einfallebene :							
30°	0,68	0,62	0,67	0,634	0,675	—	0,81
76°	0,44	0,55	0,45	0,495	0,555	0,859	0,72

so dafs also die Reflexion der natürlichen Wärme, welche aus der Summe der beiden Composanten bestehend gedacht werden kann, bei allen Incidenzen sehr nahe gleich stark ist, wenigstens innerhalb der Versuchsgrenzen von 30°—76°.

Die Intensität der Reflexion ist bei den von der Lampe ausgegangenen Wärmestrahlen bedeutender, als bei den Wärmestrahlen der Sonne; nur die rothen Strahlen und die zunächst

liegenden dunkeln Wärmestrahlen des Spectrums werden ungefähr ebensostark zurückgeworfen, wie die Strahlen der Lampe. — Die Reflexion der Wärmestrahlen einer Flamme von kochsalzhaltigem Alkohol ist an Messing 94, an Stahl 88, an Platin 89,5 von 100; die der Wärmestrahlen eines auf 400° erhitzten Kupferblechs von Messing 94,5, von Platin 89,5 von 100 einfallenden Strahlen. Im Allgemeinen steigt also die Reflexionsfähigkeit, wenn die Temperatur der Wärmequelle sinkt, und Provostaye und Desains glauben daraus schliefsen zu dürfen, dafs die Quellen von niedrigerer Temperatur Wärmewellen von gröfserer Länge, also von geringerer Brechbarkeit aussenden, wie diefs durch Draper's Untersuchungen ähnlich für die Lichtentwickelung nachgewiesen worden ist.

Hiermit in Uebereinstimmung verhält sich auch die Durchgangsfähigkeit der Strahlen verschiedener heifser Quellen durch Wasser, welche, wie Melloni gezeigt hat, mit der Brechbarkeit abnimmt. Provostaye und Desains fanden den Durchgang der Wärme durch eine Wasserschichte von 5 Ctm. Dicke, welche zwischen zwei Spiegelplatten eingeschlossen war:

Sonnenwärme, welche durch 25 Ctm. Wasser gegangen war	0,92
Sonnenwärme	0,58
Wärme der Argand'schen Lampe, welche durch eine Glaslinse und 10 Ctm. Wasser gegangen war	0,51
Wärme von Kohlen, die als Polspitzen des galvanischen Stromes dienten	0,235
Wärme von Kreide, welche in einer mit Sauerstoff genährten Aetherflamme glühte	0,20
Dunkle Sonnenwärme, aufserhalb des Roth	0,14
Wärme einer Locatell'schen Lampe	0,10
Wärme einer gesalzenen Alkoholflamme	0,025
Dunkle Sonnenwärme in noch gröfserem Abstand vom Roth	0,00.

Dieselben Forscher *) haben gefunden, dafs die Schwingungsebene der Wärmestrahlen, wie durch Quarz, so auch durch Säulen von Terpentinöl und Zuckerlösung gedreht wird. — Sie bedienten sich eines prismatischen Spectrums, welches die Frauenhofer'schen Linien zeigte, und sonderten daraus schmale, also ziemlich homogene Farbenbündel ab. Denken wir uns die Schwingungsrichtung des polarisirenden Nikols vertical, die des analysirenden horizontal, so war jede Licht- und Wärmewirkung aufgehoben. Beide traten wieder auf, wenn eine Säule von Terpentinöl eingeschaltet wurde. Die Summe der Ablenkungen der Galvanometernadel, welche man dann im Azimut 0° und 90° beobachtet, sind, nach dem Malus'schen Gesetze, der gröfsten Ablenkung gleich. Dividirt man mit dieser Summe in die Ablenkung bei irgend einer andern Stellung der Schwingungsebene des Nikols, so erhält man das Quadrat des Cosinus des Winkels, welchen diese Ebene mit der Schwingungsebene der Wärmestrahlen bei ihrem Austritt aus der flüssigen Säule bildet. Es ergaben sich folgende Resultate:

Länge der flüssigen Säule von Terpentinöl	Drehung der Schwingungsebene der Wärme	
	des grünen Strahls	des rothen Strahls
0m,15	58° 54′	32° 33′
	59° 13′	
0m,10	39° 22′	20° 25′
	40° 12′	
	40° 0′	
0m,05	20° 0′	10° 26′

Diese Zahlen beweisen, dafs die von Biot für das Licht gefundenen Gesetze, wonach die Drehung der Schwingungsebene sich verhält, wie die Länge der flüssigen Säule und umgekehrt wie das Quadrat der Wellenlänge, auch für die Wärmestrahlen gelten. Eine Säule sehr concentrirter Zuckerlösung

*) Ann. chim. phys. [3] XXX, 267.

von $0^m,05$ Länge drehte die Schwingungsebene des rothen Lichtes um 22° 36′ und nach der Verdünnung mit einer gleichen Menge destillirten Wassers um 11° 20′. — Eine Lösung von 31 Theilen Campher in 69 Theilen Terpentinöl, welche nach Biot alle Strahlen des Lichtspectrums nahe um gleichviel dreht, verhielt sich ebenso gegen die Wärme. Die Wärmestrahlen aus verschiedenen Theilen des Spectrums wurden durch eine Säule von $0^m,10$ Länge sämmtlich um etwa 6°,5 gedreht.

In der Nähe des rothen Endes des Farbenbildes wurden die Wärmestrahlen etwas weniger stark gedreht, als die Lichtstrahlen, was sich leicht erklärt, wenn man bedenkt, dafs das Wärmebüschel immer einige Ausdehnung hat, und nach dem Ende des rothen Farbenbildes hin die Intensität der Lichtstrahlen abnimmt, während die der Wärmestrahlen im Gegentheile wächst. — Provostaye und Desains fanden z. B.

Länge der Säule	Drehung der Schwingungsebene	
	des Lichtstrahls	des Wärmestrahls
1) Terpentinöl :		
$0^m,05$	14° 0′	11° 26′
$0^m,10$	20° 0′	23° 30′
2) Zuckerlösung :		
$0^m,05$	25° 0′	22° 36′
3) Die Lösung 2) auf die Hälfte verdünnt :		
$0^m,05$	12° 30′	11° 20′.

Die Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Die Anwendung des polarisirten Lichtes bei chemischen Untersuchungen, namentlich die hierauf bezüglichen Arbeiten

Biot's sind bereits wiederholt Gegenstand der Mittheilung in diesen Annalen *) gewesen. — Aufser bei dem Quarze findet sich das Vermögen, die Polarisationsebene zu drehen, nur bei Substanzen organischen Ursprungs; das Vermögen wohnt den Molekülen bei, welche ihre Wirkung auf das Licht im starren Zustande wie in Lösungen äufsern und sie selbst in die chemischen Verbindungen mit optisch unwirksamen Körpern übertragen, wofern nur der Bestand der Moleküle beim Uebertritt in diese Verbindungen nicht durchgreifend geändert wird. Wenn ein optisch wirksamer Körper, mit einem unwirksamen vermischt, die Polarisationsebene in höherem oder geringerem Grade dreht, als in reinem Zustande, so kann man diefs als einen Beweis dafür ansehen, dafs eine chemische Einwirkung auf die optisch wirkenden Moleküle stattgefunden hat, welche jedoch nicht kräftig genug war, eine Auflösung oder gänzliche Umbildung dieser Moleküle herbeizuführen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend hat Biot **) die Weinsäure in den verschiedenen Modificationen, in welche sie durch Erhitzen versetzt wird, der optischen Probe unterworfen.

Die krystallisirte Weinsäure ($C_8 H_4 O_{10} + 2 HO$) ist zweibasisch. Bei 180° schmilzt sie und geht, indem sie allmälig zwei Aequivalente Wasser verliert, in unlöslichen Zustand über. Doch nimmt die wasserfreie Säure in Wasser allmälig wieder die beiden verlorenen Atome Wasser auf und geht dadurch wieder ganz in die frühere Form der krystallisirbaren, leichtlöslichen Weinsäure über. Fremy hatte die Ansicht aufgestellt, dafs die Weinsäure bei dem genannten Processe in vier ganz bestimmten Verbindungsstufen auftrete: $C_8 H_4 O_{10} + 2 HO$; $C_8 H_4 O_{10} + \frac{1}{2} HO$; $C_8 H_4 O_{10} + HO$ und $C_8 H_4 O_{10}$, von welche nur die letzte in Wasser unlöslich sey. Bei dem

*) LII, 186; LXXII, 145.

**) Ann. chim. phys. [3] XXIX, 35. 341.

allmäligen Fortgehen des Wassers bildeten sich Gemenge dieser verschiedenen Säuren. — Ein sehr gegründeter Einwurf gegen diese Ansicht liegt schon darin, dafs die Massen, welche bereits mehr als 1 Atom Wasser verloren haben, theilweise aus unlöslicher Säure bestehen müfsten, während der Versuch zeigt, dafs selbst bei Verlust von anderthalb Aequivalenten Wasser die ganze Masse immer noch vollkommen und leicht löslich ist. — Laurent und Gerhardt nehmen zwar ebenfalls vier verschiedene Zustände der Weinsäure an, aber in anderer Art, wie Fremy. Sie fanden, dafs die Weinsäure, bei 180° geschmolzen, zunächst ohne Verlust von Wasser in eine neue Modification, die Metaweinsäure, übergeht, deren Salze von denen der Weinsäure sich durch constante Unterschiede im äufseren Ansehen auszeichnen. Bei weiterer Erhitzung verlieren immer mehr Theile der Säure ihr Wasser sogleich vollständig und gehen in wasserfreie Säure über, welche aber zunächst noch ihre Löslichkeit behauptet, bis nach Verlust des ganzen Wassergehaltes die zweite unlösliche Modification der wasserfreien Säure sich bildet.

Biot hat Proben von Weinsäure von sehr verschiedenen Graden des Wassergehaltes auf das polarisirte Licht wirken lassen und ist zu den folgenden Resultaten gelangt:

1) In allen Phasen, welche die Säure vor ihrem letzten wasserfreien Zustande durchläuft, übt sie, wenn die feste Masse in kaltem Wasser wiederum aufgelöst wird, auf das polarisirte Licht *augenblicklich* eine drehende Wirkung, welche derjenigen der krystallisirten Säure vollkommen gleich ist. Die Theilchen der veränderten Säure verbinden sich mit der ganzen Wassermasse, mit welcher sie gemischt werden, eben so augenblicklich, als dieſs bei den Theilchen der krystallisirten Säure der Fall ist. Die absolute Rotationskraft sowie die Dispersionsgesetze der Polarisationsebenen sind für beide Säuren die nämlichen.

2) Setzt man aber Borsäure zu den frischen Lösungen der veränderten Weinsäure, so findet die Gleichheit im optischen Verhalten nicht mehr statt. Zwar ändern sich die Dispersionsgesetze alsbald gerade so, wie bei Zusatz von Borsäure zu krystallisirter Weinsäure, aber die absolute Rotationskraft der Lösungen ist um so geringer, je mehr Wasser der Säure bereits entzogen worden war. Doch zeigt selbst die Metaweinsäure, welche noch kein Wasser verloren hat, unter diesen Umständen ein bedeutend geringeres Rotationsvermögen. In gewöhnlicher Temperatur nimmt die optische Kraft dieser Lösungen von Tag zu Tag zu, bis sie den Werth erreicht hat, welcher der krystallisirten Säure zukommt. Durch Sieden kann man die Zunahme der optischen Kraft beschleunigen, doch wird das Maximum derselben auch nur nach länger fortgesetztem Erhitzen erreicht.

Biot ist der Ansicht, dafs man sich die angeführten Phänomene nicht so erklären dürfe, als ob die modificirte Weinsäure zunächst nur auf den Theil der zugesetzten Borsäure chemisch einwirke, welcher ihrer jedesmaligen Sättigungscapacität entspreche. Da ein weiterer Zusatz von Borsäure jedesmal auch sogleich die optische Kraft erhöht, so glaubt Biot hieraus schliefsen zu dürfen, dafs die Theilchen der modificirten Weinsäure, wie mit dem zugesetzten Wasser, so auch mit der ganzen Menge zugesetzter Borsäure sogleich in chemische Beziehung treten, und dafs nur die Innigkeit der Verbindung und damit die Energie der optischen Kraft in dem Grade zunehme, in welchem die Weinsäure mehr und mehr in ihren früheren, krystallisirbaren Zustand zurückkehre.

Biot fand, dafs, wenn man gleiche Gewichtsmengen krystallisirter Borsäure zu drei Lösungen setzt, deren erste krystallisirte Weinsäure, die zweite eben so viel ohne Wasserverlust geschmolzene, die dritte eine gleiche Menge mit Wasserverlust geschmolzene Weinsäure enthält, die Borsäure

sich in der letztern Lösung langsamer auflöst als in der zweiten, in dieser weit langsamer als in der ersten.

Vermischt man gleiche Mengen krystallisirter und geschmolzener Weinsäure mit so viel Natron als hinreicht, sie zu neutralisiren, so zeigen beide Lösungen, sey es nun in Gegenwart von Wasser, oder auch von Borsäure, gleiche optische Kraft, woraus unzweideutig hervorgeht, dafs das Natron die geschmolzene Weinsäure sogleich wieder in den Zustand der krystallisirten Weinsäure zurückführt. — Bei der Vermischung von weinsaurem Natron mit gewöhnlichem krystallisirten Borax stieg die optische Kraft des ersteren Salzes sogleich von 42° auf 51°. Die starke Verwandtschaft des Natrons zu beiden Säuren verhindert dieselben demnach keineswegs, auf einander zu wirken und zu neuen Molekulargruppen zusammen zu treten.

Es ist wiederholt angeführt worden, dafs die specifische Rotationskraft der Weinsäure, sowohl bei Vermischung mit Wasser, als mit Borsäure, sich erhöht. Die Gleichungen $(\alpha) = A + B e$ und $(\alpha) = A' + B' \beta$, worin (α) die spec. Rotationskraft, e und β die Antheile Wasser und Borsäure in der Gewichtseinheit des Gemenges bedeuten, A und A′ mit der Temperatur veränderliche, B und B′ vollkommen unveränderliche Gröfsen sind, geben an, in welcher Weise die Rotationskraft mit e oder β zunimmt. Biot *) hat nunmehr in einer ausführlichen Untersuchung ausgemittelt, in welcher Weise die Rotationskraft in Gemengen aus Weinsäure, Wasser und Borsäure sich verhält. Mischt man ε Theile Weinsäure, β Borsäure und e Theile Wasser, so dafs $\varepsilon + \beta + e = 1$, bezeichnet man den Quotienten $\frac{\varepsilon}{\beta}$ mit ϱ und untersucht, wie

*) Ann. chim. phys. [3] XXIX, 430.

sich die optische Kraft solcher Mischungen verhält, in welchen bei gleichbleibendem Gewichtsverhältnisse beider Säuren, also constantem ϱ, immer gröfsere Mengen von Wasser zugesetzt werden, so findet man, dafs zwar immer eine Gleichung $(\alpha) = a + b \cdot e$ das Verhalten der optischen Kraft ausdrückt, dafs diese selbst aber, je nach dem absoluten Werthe von ϱ, bei Zusatz von Wasser, also bei wachsendem e, zunehmen oder auch abnehmen kann. Im erstern Falle ist b positiv, im letztern negativ. Einen Werth von ϱ wird es geben, für welchen b gleich Null ist und in diesem Falle erhält man, wenn man jedesmal die Werthe von e als Abscissen, die von (α) als Ordinaten aufträgt, eine gerade Linie parallel mit der Axe der e. — Nachstehende Tabelle enthält die Coëfficienten a und b, welche verschiedenen Werthen von ϱ entsprechen. J ist der Winkel, welchen die Geraden, welche die Zunahme von (α) vorstellen, mit der Axe der e bilden, und dessen Tangente jedesmal durch b gegeben ist.

ϱ	a	b	J
100	+ 5°,05308	+ 9°,147900	+ 83° 45′ 42″
22,917	+ 11°,63454	+ 9°,186568	+ 83° 47′ 13″
15,039	+ 19°,92381	+ 3°,37981	+ 73° 31′ 4″
10,208	+ 28°,11940	— 1°,57769	— 57° 37′ 55″
3,043	+ 71°,0096	— 3°,73957	— 75° 1′ 44″
2,476	+ 79°,99547	— 4°,63537	— 77° 49′ 34″
2,035	+ 88°,5661	— 5°,52123	— 79° 44′ 2″
1,998	+ 89°,3540	— 5°,60700	— 79° 53′ 16″

So lange die Werthe von ϱ gröfser als $11\frac{1}{2}$ sind, d. h. so lange die Mischung wenigstens $11\frac{1}{2}$mal mehr Weinsäure als Borsäure enthält, wird die optische Kraft noch bei Zusatz von Wasser erhöht, jedoch in immer geringerem Mafse, je weniger die Weinsäure vorherrscht. Für $\frac{\varepsilon}{\beta} = 11\frac{1}{2}$ bleibt die spec.

Rotationskraft bei jeder beliebigen Verdünnung der Lösung dieselbe, und zwar, wie Biot glaubt, darum, weil bei Zusatz von mehr Wasser die Verbindung der Weinsäure- und Borsäuremoleküle weniger innig wird und weil in dem Falle $\varrho = 11\frac{1}{2}$ die Rotationskraft hierdurch um ebensoviel vermindert wird, als sie durch den Zusatz von Wasser an und für sich erhöht wird. — Enthält die Mischung noch weniger Weinsäure, so dafs $\varrho < 11\frac{1}{2}$, so wird die Rotationskraft durch die Lockerung der Verbindung zwischen den Weinsäure- und Borsäuremolekülen mehr geschwächt, als sie durch das Wasser an sich erhöht wird.

Zur Photographie.

Nach Middleton *) empfiehlt sich folgendes Verfahren der Anfertigung photographischen Papiers durch seine Einfachheit und durch constante Resultate. Man schlägt Eiweifs bis es flüssig wird und mischt es dann mit Wasser im Verhältnifs von 1 : 6; zu 17 Thln. dieser Mischung setzt man 1 Thl. Jodkalium. Nachdem man das Papier auf der Seite, welche empfindlich gemacht werden soll, mit einer Bürste gewaschen und wieder getrocknet, läfst man es auf der gedachten Lösung drei bis vier Minuten schwimmen, dann abtropfen und trocknen und bewahrt es dann auf.

Soll das Blatt gebraucht werden, so bestreicht man es mit einer Lösung von 3 Theilen salpetersauren Silbers und 4 Theilen Essigsäure in 24 Theilen Wasser, mittelst eines Glasstabes,

*) Phil. Mag. [3] XXXVII, 179.

indem man etwa 40 Gran auf die Quartseite verwendet, und trocknet im Dunkeln. — Beim Einbringen in die dunkle Kammer und beim Herausnehmen empfiehlt Middleton gelbes Licht anzuwenden. Bei gewöhnlichem Sonnenschein soll das Blatt 10 bis 15 Secunden in der Kammer bleiben. Bei Anwendung von Brom- oder Chlorkalium anstatt Jodkalium soll längere Zeit erforderlich seyn. — Eine Beimischung von Gallussäure zu der Silberlösung zerstört die Empfindlichkeit. — Wenn das Eiweifs einmal getrocknet war und wieder gelöst wird, soll es zu photographischem Gebrauche nicht mehr dienlich seyn.

Blanquart-Evrard *) hat nach dem Vorgange eines Münchener Photographen, Namens Laucherer, das photographische Verfahren dadurch verbessert, dafs er die dunkle Kammer sowohl als das Rohr, worin die Linsen gefafst sind, mit weifsem Papier auskleidete. Die Bilder, welche er unter diesen neuen Verhältnissen auf Silberplatten, Albuminschichten und Papier erhielt, bieten folgende Vortheile und Vorzüge: 1) Das Bild kommt in der Hälfte der Zeit zu Stande, welche in der innen geschwärzten Kammer erforderlich ist. 2) Das Bild kommt noch bei einer Beleuchtung zu Stande, welche bei Anwendung der geschwärzten Kammer nicht mehr hinreichen würde. 3) Die photographische Wirkung ist gleichförmiger, indem die Lichtpartheien nicht verderben, ehe die helldunkeln Partheien sich gehörig dargestellt haben. 4) Die Farben, welche sich sonst der photogenischen Wirkung entziehen, wie das Roth, Gelb und Grün, kommen weit leichter zum Vorschein.

*) Instit. 1850, 409.

Wirkung des Magneten auf das polarisirte Licht.

Matteucci *) hat Versuche angestellt über die Veränderungen, welche durch äufseren Druck oder durch Erhöhung der Temperatur in der Richtung der Polarisationsebene hervorgerufen werden, wenn diese bereits unter dem Einflusse des Electromagnetismus gedreht worden ist. — Ein Prisma von Faraday'schem schwerem Glase drehte unter Einwirkung eines Rumkorff'schen Apparates bei Anwendung von 8 Grove'schen Elementen die Polarisationsebene um 3° zur Rechten oder zur Linken, je nach der Richtung des Stroms. Bei Anwendung von 40 Bunsen'schen Elementen betrug die Drehung in beiderlei Sinn 7°. — Die Drehung wurde durch die Färbung einer Soleil'schen Doppelplatte angezeigt. War der analysirende Nikol so gestellt, dafs beide Theile der Platte gleich gefärbt waren, und das Prisma wurde mittelst eines Compressionsapparates, wie man ihn in den Kabinetten zur künstlichen Erzeugung der Doppelbrechung und der davon abhängigen Polarisationserscheinungen braucht, zusammengepreſst, so nahm die Doppelplatte ungleiche Färbung an und das analysirende Prisma oder der Nikol mufste um einen gewissen Winkel gedreht werden, um beiden Hälften die gleiche Farbe wieder zu geben. Doch darf, wenn diefs erreicht werden soll, die Compression nicht zu stark angewendet werden. — Hatte der Nikol die letztere Stellung eingenommen und man liefs nun den Strom aufs Neue einwirken, so waren die Drehungen, welche er nach der Rechten oder der Linken hervorbrachte, nicht mehr gleich. Der Strom, welcher mit der Compression in gleichem Sinne wirkte, brachte jedesmal die gröfste Wirkung hervor. — Als Matteucci z. B. den Nikol

*) Ann. chim. phys. [3] XXVIII, 493.

nach der Compression um 8° zur Rechten drehen mufste, um wieder gleiche Färbung zu haben, brachte der Strom, welcher vor der Compression die Polarisationsebene um 3° zu drehen vermochte, nur eine Drehung von 3°,3 bis 4° zur Rechten und nur von 2° zur Linken hervor. Der stärkere Strom, welcher vor der Compression um 6° bis 7° gedreht hatte, drehte um 5° bis 6° zur Rechten und 2° bis 3° zur Linken. Matteucci will überhaupt folgende Regel aus seinen Versuchen abstrahirt haben :

Wenn die Drehung durch Compression bedeutend stärker ist, als die Wirkung des Electromagneten für sich, so ist die gröfste Wirkung des letzteren nach der Compression und in gleichem Sinne mit derselben gleich derjenigen des Magneten allein, oder gröfser. — Ist im Gegentheil die Wirkung der Compression geringer, als die des Electromagneten allein, so bringt der Electromagnet nach der Compression eine geringere Wirkung hervor, als vor derselben.

Versuche mit Flint- und Kronglas gaben gleiche Resultate. Wurde letzteres sehr stark gepreſst, so äufserte der Electromagnet gar keine Wirkung mehr. Hört die Compression auf, so treten stets wieder die Erscheinungen in derselben Weise auf, wie vor derselben. — Endlich glaubt Matteucci bemerkt zu haben, dafs die Wirkung des Electromagneten auf das comprimirte Glas ihren vollen Werth in etwas längerer Zeit erreicht, als bei dem nicht zusammengedrückten, wenn auch diese Zeiten überhaupt zu kurz sind, um genau gemessen werden zu können.

Ueber den Einflufs der Temperatur theilt Matteucci die folgenden Versuche mit. Faraday's schweres Glas, welches bei gewöhnlicher Temperatur um 6° drehte, gab eine Drehung von 8°, wenn es unmittelbar vorher in siedendes Oel getaucht worden war. Nach dem Erkalten sank die Drehung wieder

auf den vorigen Werth; ähnlich verhielt sich ein Prisma von Flintglas.

Ueber Magnetismus und Diamagnetismus.

Schon im vorigen Jahre *) wurden einige Resultate einer Arbeit von E. Becquerel über das magnetische und diamagnetische Verhalten der Körper, sowie die Schlüsse mitgetheilt, welche der genannte Forscher aus diesen Resultaten gezogen. Obgleich wir in Beziehung dieser letzteren der entgegengesetzten Ansicht Plücker's **) beipflichten, glauben wir doch aus der nunmehr vollständiger publicirten Arbeit Becquerel's †) einige experimentelle Resultate, welche ohnedem von den daraus gezogenen Schlüssen nicht berührt werden, mittheilen zu müssen.

Becquerel hing Stäbchen aus verschiedenen Substanzen, meist von 25^{mm} Länge, an einem feinen Silberdrahte zwischen den Seitenflächen zweier parallelopipedischer Stücke weichen Eisens auf, welche als Anker auf die Polflächen eines Hufeisenelectromagneten aufgesetzt waren. Diese Eisenstücke lagen sich nicht genau gegeneinander über, sondern waren senkrecht auf die Axenlinie etwas gegeneinander verschoben, so dafs sie, wenn der Electromagnet in Thätigkeit gesetzt war, die beiden Enden der horizontal schwingenden Stäbchen in einerlei Sinn zu drehen strebten. Durch Torsion des Silberfadens wurde das Stäbchen jedesmal wieder in die anfängliche Lage zurückgebracht, in welcher es mittelst eines Mikroscops

*) Diese Annalen, LXXII, 197.

**) Ebendaselbst 199.

†) Ann. chim. phys. [3] XXVIII, 283.

genau eingestellt werden konnte. Zwischen die Polflächen konnten kleine Gefäfse mit verschiedenen Flüssigkeiten eingeschoben werden, um die Kraft der Abstofsung oder Anziehung des nämlichen Stäbchens in verschiedenen Medien zu vergleichen. Die Kraft des Stromes wurde an einer Sinusboussole gemessen.

Zunächst untersuchte Becquerel, wie bei dem nämlichen Stäbchen und dem nämlichen Mittel die Intensität der Abstofsung sich zur Stromstärke verhalte. Er erhielt mit einem Stäbchen aus reinem Schwefel und einem andern aus Wismuth folgende Resultate :

Abstofsung	Quadrat der Stromstärke	Quotient	Abstofsung	Quadrat der Stromstärke	Quotient
— 33°,00	36,58	0,902	— 312°,1	41,38	7,54
— 25°,65	27,60	0,929	— 107°,35	13,87	7,74
— 24°,30	26,84	0,906	— 32°,1	4,15	7,74
— 15°,05	16,33	0,922			

Die Abstofsungen verhalten sich demnach wie die Quadrate der Stromstärke, wie nicht anders zu erwarten war, da sowohl in dem Stäbchen, als in dem Anker der Stromstärke proportionale Kräfte rege werden, welche dann aufeinander wirken. — Die Kraft, womit eine Stahlnadel von unveränderlichem magnetischem Moment von ungleichen Stromstärken afficirt würde, wäre letzteren direct proportional, und in der That hat Becquerel durch Vergleichung der Schwingungszahlen zweier Stäbchen, das eine von weichem Eisen, das andere von gehärtetem Stahl, diesen Unterschied direct nachgewiesen.

Mit zwei Stäbchen von Schwefel und weifsem Wachs von ganz gleicher Form erhielt Becquerel folgende Torsionskräfte, welche bereits auf die Einheit der Stromkraft reducirt sind :

Umgebendes Mittel	Schwefel	Wachs
Luft	— 0,9038	— 0,3485
Wasser (1,0000)	— 0,1004	+ 0,2647
Concentrirte Lösung von Chlormagnesium (1,3197)	+ 0,0649	+ 0,3816
Lösung von schwefels. Nickel (1,0827)	— 2,6060	— 1,6733
Concentrirte Lösung von Eisenchlorür (1,4334)	— 53,7860	—

Jede der obigen Zahlen drückt die Wirkung der Einheit der Stromkraft auf das Stäbchen, weniger derjenigen auf die Flüssigkeit aus, welche von dem Stäbchen verdrängt wird. Man kann die letzteren Wirkungen, wie sie ausfallen würden, wenn Flüssigkeitsmassen von der Form der Stäbchen in der Luft schwingen könnten, erhalten, wenn man von der Abstofsung, welche Schwefel und Wachs in der Luft erleiden, die Zahlen, welche in den andern Mitteln erhalten wurden, abzieht. So sind die Zahlen der ersten Spalte in der folgenden Tabelle berechnet. Die der zweiten Spalte werden dann erhalten, wenn man die Wirkung auf das Wasser = — 10 annimmt.

1. Aus den Versuchen mit Schwefel:			2. Aus den Versuchen mit Wachs:		
Schwefel	— 0,9038	— 11,25	Wachs	—0,3485	— 5,68
Wasser	— 0,8034	— 10,0	Wasser	—0,6132	—10,0
Chlormagnesium	— 0,9687	— 12,06	Chlormagnesium	—0,7299	—11,91
Schwefels. Nickeloxyd	+ 1,7022	+ 21,19	Schwefels. Nickeloxyd	+1,3248	+21,60
Concentrirt. Eisenchlorür	+52,8822	+658,2			

Man sieht, dafs die aus beiden Versuchsreihen hervorgegangenen Zahlen ziemlich nahe übereinstimmen. In ähnlicher

Weise hat Becquerel noch mehre Wiederholungen derselben Bestimmungen vorgenommen und neue hinzugefügt. Wir geben eine übersichtliche Zusammenstellung der Resultate, bei welchen jedesmal die Abstofsung, welche auf Wasser im lufterfüllten Raume ausgeübt wird = — 10 gesetzt ist. Wie die vorhergegebenen Zahlen, so gelten auch die folgenden für gleiche Volumina der verschiedenen Substanzen und müssen durch die spec. Gewichte dividirt werden, wenn man die Wirkung auf gleiche Gewichtsmengen daraus ableiten will.

Substanz		Mittel
Wasser	— 10	
Glas	+ 7,92	
Schwefel	— 10,96; — 10,96; — 11,89; — 8,23; — 11,37	— 10,68
Phosphor	— 16,39	
Selen	— 16,52	
Blei	— 15,28	
Wismuth	— 214,04; — 221,2; — 217,6	— 217,61
Zink	— 2,5	
Wachs	— 5,68	

Substanz	Dichte		Mittel
Gewöhnl. Alkohol		— 8,50	
Rectificirter „	0,8059	— 7,85; — 7,92	— 7,89
Schwefelkohlenstoff		— 13,30	
Eisenchlorürlös. Nr. 1	1,2767	+ 360,70	
„ Nr. 2	1,4334	+ 658,13	
„ Nr. 3	1,0695	+ 91,81; + 92,05	+ 91,93
Chlormagnesiumlös.	1,3197	— 12,17	
Chlornatriumlös. Nr. 1	1,2084	— 11,38; — 11,19	— 11,28
„ Nr. 2		— 10,90; — 10,59	— 10,75
Chlorcalciumlösung		— 11,79; — 11,44	— 11,61
Schwefels. Nickeloxyd in Lösung	1,0827	+ 22,17; + 21,10; + 20,58	+ 21,28
Käufl. schwefels. Kupferoxyd . . .	1,1265	+ 8,14	
Schwfls. Eisenoxydul	1,1923	+ 208,32; + 214,0	+ 211,16
Defsgleichen	1,1728	+ 180,22	
Schwefels. Eisenoxyd	1,1587	+ 132,61; + 137,70	+ 135,16

Um die magnetische Wirkung der vorgenannten Substanzen mit der des Eisens zu vergleichen, wählte Becquerel nicht Eisenstäbchen, da bei diesen die magnetische Induction nicht der Masse proportional erfolgt, sondern Stäbchen aus einem Gemenge von Wachs mit Eisenfeilspähnen, welche vorher im Wasserstoffstrome geglüht waren. Er verglich ihre Schwingungsdauer unter dem Einflufs des Magnetpoles mit derjenigen von genau ebensolangen Glasröhrchen, die mit der Lösung von Eisenchlorür Nr. 2, von 1,4334 spec. Gewicht gefüllt waren.

Die magnetische Kraft, welche die Oscillationen zweier solcher Röhren hervorrief, betrug, nachdem die nöthigen Correctionen wegen der Torsionskraft des Fadens und wegen des Gewichtes der Hülle angebracht waren,

für die erste Röhre	0,006651
» » zweite »	0,006860
Mittel	0,006755.

Zwei Wachsstäbchen enthielten auf 1 Gr. Wachs das erste 135,3, das zweite 55,02 Milligr. Eisen. Die magnetische Kraft der Oscillationen war für:

		auf 1 Milligr. Eisen in 1 Gr. Wachs
Stab Nr. 1	4,4347	0,03277
Stab Nr. 2	1,9200	0,03489
Mittel		0,03383.

Die Eisenchlortrlösung verhält sich demnach, wie weifses Wachs, wovon 1 Gr. 0,1997 Milligr. Eisen einschliefst, oder, worin auf 1 Cubikcentimeter 0,1934 Milligr. Eisen kommen. — Eine zweite Bestimmungsreihe mit längeren Stäben gab als Aequivalent einen Gehalt von 0,214 Milligr. in 1 Cubikcentimeter Wachs. Becquerel nimmt als Mittelzahl 0,2 Milligr. an und hiernach berechnet sich folgendes Verhältnifs der magnetischen Kräfte:

	bei gleichem Volum	bei gleichem Gewicht
Eisen	+ 1·000·000	+ 1·000·000
Lösung v. Eisenchlorür (1,4334)	+ 25,7	+ 140
Wasser	— 0,4	— 3

Die Resultate, welche Becquerel bezüglich der magnetischen und diamagnetischen Kraft der Gase erhielt, sind bereits im Allgemeinen im vorjährigen Berichte *) mitgetheilt worden. Zwei Versuchsreihen, bei welchen die Anziehung des nämlichen Glasstabs in Luft, in Sauerstoff und im leeren Raume an der Drehwage gemessen wurden, ergaben:

I.

		Im Verhältniss zum Wasser	
		in der Luft	im Vacuum
Sauerstoff im leeren Raume	+ 0,1530	+ 1,803	+ 1,871
Luft » » »	+ 0,0308	+ 0,365	+ 0,377
Wasser » » »	— 0,8178	— 9,637	— 10,0
Wasser in der Luft	— 0,8486	— 10,0	— 10,377

II.

Sauerstoff im Vacuum	+ 0,474	+ 1,733	+ 1,79
Luft » »	+ 0,088	+ 0,32	+ 0,33
Wasser » »	— 2,648	— 9,68	— 10,0
Wasser in der Luft	— 2,736	— 10,0	— 10,33.

Indem Becquerel für den Sauerstoff die Zahl 1,8, für die Luft $\frac{\lambda}{100}$. 1,8 = 0,38 adoptirt, berechnet er den spec. Magnetismus, wie folgt:

	Dichte	Specifischer Magnetismus bei gleichem Volum	Specifischer Magnetismus bei gleichem Gewicht
Sauerstoff bei $0^m,76$ Druck	0,001432	+ 1,80	+ 1257
Luft » » »	0,001299	+ 0,38	+ 293
Wasser » » »	1,000000	— 10,00	— 10

und hieraus mit Beziehung auf das Eisen:

	Spec. Magnetismus bei gleichem Gewicht
Eisen	+ 1000000
Sauerstoff	+ 377
Luft	+ 88.

*) Diese Ann. LXXII, 198.

Becquerel hat endlich noch das optische Drehungsvermögen, welches verschiedene Substanzen unter Einwirkung des Magneten erlangen, verglichen mit deren specifischem Magnetismus bei gleichem Volum und im lufterfüllten Raume. Die experimentelle Methode enthielt nichts Neues. Die Resultate sind die folgenden :

	Drehung d. Polarisationsebene, die durch das Wasser = 10	Spec. Magnetismus bei gleich. Vol.	Dichte
Schwefelkohlenstoff	29°,3	— 13,3	—
Chlormagnesiumlösung	16°,1	— 12,0	1,3197
Chlorcalciumlösung	16°,1	— 11,6	—
Schwefels. Nickeloxyd, gel.	13°,55	+ 21,6	1,0827
Destillirtes Wasser	10°,0	— 10,0	1,0000
Eisenchlorürlösung Nr. 3	9°,45	+ 91,93	1,0695
Gewöhnlicher Alkohol	9°,02	— 8,50	—
Eisenchlorürlösung Nr. 2	3°,0	+ 658,1	1,4334

Man sieht, dafs je gröfser bei den untersuchten Substanzen die Abstofsung durch den Magneten ist, desto stärker ist das optische Drehungsvermögen, während bei den Substanzen, welche in der Luft vom Magneten angezogen werden, beide Kräfte im umgekehrten Sinne zunehmen, ohne dafs sich jedoch ein einfaches Verhältnifs nachweisen liefse.

Knoblauch und Tyndall*) haben in zwei aufeinanderfolgenden Arbeiten das von Plücker ausgesprochene Gesetz, dafs die Magnetpole auf die krystallisirten Körper aufser der magnetischen Anziehung oder diamagnetischen Abstofsung der Masse im Allgemeinen, noch einen besonderen Einflufs äufsern, welcher sich bei den optisch positiven Krystallen als eine Anziehung, bei den optisch negativen als eine Abstofsung der optischen Axe darstelle, einer Prüfung unterworfen und sind zu abweichenden Resultaten gelangt.

*) Pogg. Ann. LXXIX, 233; LX[illegible]1, 461.

Zunächst beobachteten Knoblauch und Tyndall, dafs gewisse Krystalle auch dann noch Richtkraft zwischen den Magnetpolen zeigten, wenn die Axenkraft (nach der Plücker'schen Anschauungsweise) und die Einwirkung der allgemeinen magnetischen oder diamagnetischen Kraft der Masse sich nicht geltend machen konnte, so z. B. wenn Würfel von Turmalin oder Beryll zwischen den Polen so aufgehängt waren, dafs die optische Axe in die Verlängerung des Aufhängefadens fiel. Aehnlich verhielt sich eine kreisrunde, senkrecht zur optischen Axe geschnittene und horizontal schwingende Kalkspathplatte.

Von elf runden Kalkspathscheiben, welche parallel der optischen Axe geschnitten waren, richteten fünf Exemplare ihre Axe constant äquatorial, sechs dagegen ebenso beharrlich axial. Es ergab sich, dafs die Masse der ersteren diamagnetisch, die der letzteren, durch Beimengung von isomorphem kohlensaurem Eisenoxydul, magnetisch war, da die ersteren, einem Pole gegenüber, abgestofsen, die letzteren angezogen wurden. Optisch negativ waren sie aber sämmtlich, und dafs bei den letzteren dessen ungeachtet die optische Axe angezogen wurde, zeigte sich noch schlagender an einem vollständigen Rhomboëder, da hier der Einfluſs der Form des magnetischen Körpers noch entgegenwirkt. — Bei schwefelsaurem Zinkoxyd, schwefelsaurer Magnesia und einem Würfel von Dichroït fanden Knoblauch und Tyndall die Mittellinie axial gerichtet; obgleich diese Krystalle sämmtlich optisch negativ sind. — Der *Bergkrystall* erfordert, wegen seiner äufserst schwachen magnetischen Wirkung, eine besonders sorgfältige Reinigung und Behandlung beim Aufhängen. Bei gehöriger Vorsicht zeigten zehn Exemplare übereinstimmend eine äquatoriale Stellung der optischen Axe. *Schwerspath* und *Cölestin*, beide optisch positive, zweiaxige Krystalle, wurden in Form von Cylindern angewendet, deren Axen senkrecht zur Ebene der optischen Axen gerichtet waren und bei der Aufhängung in der Richtung des

Fadens fielen, so dafs die Ebene der optischen Axen horizontal schwingen konnte. Die Mittellinie richtete sich äquatorial. — Bei dem optisch positiven gelben Blutlaugensalze war die Wirkung noch auffallender. Die Mittellinie *) beharrte in der äquatorialen Stellung selbst dann, wenn der Krystall rechtwinklich gegen die Mittellinie viermal länger, als in dieser Richtung war, so dafs der Diamagnetismus der Substanz der angegebenen Stellung sehr ungünstig war.

Knoblauch und Tyndall schliefsen hieraus, dafs der Plücker'sche Satz, wonach die optische Axe bei negativen Krystallen abgestofsen, bei positiven angezogen werden soll, weder für die einaxigen noch für die zweiaxigen Krystalle aufrecht zu erhalten sey, wenn er sich auch in vielen einzelnen Fällen bewahrheitet, wie z. B. die genannten Forscher bei dem positiven Topase und dem negativen Diopsid, dem schwefelsauren Nickeloxyd und Borax gefunden haben.

Knoblauch und Tyndall betrachten die grofse Menge der an Krystallen beobachteten Erscheinungen aus einem andern Gesichtspunkte, aus welchem sie ihnen mehr Harmonie darzubieten scheinen. Die diamagnetischen Krystalle: Topas, schwefelsaures Zinkoxyd und Salpeter, stellen sich nämlich mit ihrer Hauptspaltungsrichtung äquatorial, während Beryll, schwefelsaure Magnesia und Scapolith die nämliche Richtung den Polen zuwenden. Reiner isländischer Doppelspath richtet die krystallographische Hauptaxe äquatorial, der kohlensaures Eisenoxydul enthaltende Kalkspath, noch mehr der Eisenoxydul und Manganoxydul enthaltende Dolomit, der Braunerit und am Entschiedensten der isomorphe und magnetische Eisenspath axial;

*) Wie man sieht, nehmen Knoblauch und Tyndall das gelbe Blutlaugensalz optisch zweiaxig an, was mit dem Krystallsystem, welchem dieser Körper angehört, und mit den Erfahrungen Anderer nicht harmonirt.

so dafs also die Stellung nicht sowohl von der optischen Natur, als von der Materie des Krystalls abzuhängen scheint, in der Art, dafs die nämliche Richtung, welche in irgend einem rein diamagnetischen Krystalle sich senkrecht auf die Verbindungslinie der Pole einstellt, bei einem rein magnetischen Körper von gleicher krystallinischer Structur sich den Polen zuwendet.

Die Verschiedenheit, welche Faraday und Plücker bezüglich der Stellung von Antimonkrystallen zwischen den Polen fanden *), schreiben Knoblauch und Tyndall einem Eisengehalt der von Plücker gebrauchten Krystalle zu.

Zur Erklärung des Verhaltens der Krystalle zwischen den Magnetpolen halten es Knoblauch und Tyndall für ausreichend, eine Ungleichheit der diamagnetischen oder magnetischen Wirkung nach verschiedenen Richtungen anzunehmen. — Mit Elfenbein, welches nach verschiedenen Richtungen ungleich diamagnetisch ist, konnten die Erscheinungen von Spaltungsstücken des diamagnetischen Kalkspaths, mit Gutta Percha, welches nach verschiedenen Richtungen ungleich magnetisch ist, konnten die Erscheinungen an den oben erwähnten sechs magnetischen Kalkspathen, sowie an magnetischen Krystallen überhaupt täuschend nachgeahmt werden. — Durch Beobachtungen an Pseudomorphosen, sowie durch Versuche an künstlich geformten Substanzen gewannen Knoblauch und Tyndall die Ansicht, dafs jene Ungleichheit in der magnetischen oder diamagnetischen Wirkung verschiedener Richtungen lediglich auf den eigenthümlichen Aggregationsverhältnissen der materiellen Theile beruhe.

So wurde z. B. aus feinem Pulver eines diamagnetischen Körpers, aus Mehl mit etwas Gummiwasser ein parallelopipedischer Stab geformt und zwischen den Polen aufgehängt. Die Längenrichtung stellte sich äquatorial. Wurde er nun in dieser

*) Diese Annalen, LXXII, 188 u. 190.

Richtung bis zu einem Würfel zusammengedrückt, so behauptete diese Richtung die äquatoriale Lage. Diefs findet aber auch noch dann statt, wenn man den Würfel bis zu einem dünnen Kuchen comprimirt hat, wo dann diese Scheibe, deren sämmtliche Theilchen von den Magnetpolen abgestofsen werden, eine axiale Lage behauptet. In der Richtung, in welcher die Theilchen durch Zusammendrücken genähert worden, ist der Diamagnetismus dergestalt erhöht worden, dafs er die diamagnetische Richtkraft, welche aus der Gestalt allein hervorgehen würde, überwiegt. — Ein nicht comprimirter, homogener Würfel aus derselben Substanz zeigte keine Richtkraft.

Wenn dem Mehl gepulvertes kohlensaures Eisenoxydul beigemengt wurde, so kehrten sich alle Erscheinungen um, die Richtung der Compression stellte sich in die Verbindungslinie der Pole, so dafs, als man wieder eine Scheibe gebildet hatte, diese sich in die äquatoriale Ebene stellte, als wenn die magnetische Substanz abgestofsen würde.

Ein Rhomboëder, welches aus einem Teige von Kalkspathpulver und Gummiwasser, der vorher in einer Richtung comprimirt war, gebildet wurde, so dafs die Axe des Rhomboëders in die Richtung der Compression fiel, verhielt sich in allen Stücken wie ein rhomboëdrischer Kalkspathkrystall. — Ebenso konnte man die Erscheinungen des Eisenglanzes durch gepulvertes Eisenoxyd und selbst die complicirteren Erscheinungen am Schwerspath durch Modelle nachahmen. In Beziehung des letzteren ergab sich, dafs die diamagnetische Wirkung längs der kurzen Diagonale gröfser ist, als parallel der Axe, längs der Axe aber stärker, als im Sinne der langen Diagonale.

Wurde ein Teig von Wismuthpulver zwischen Glasplatten in zwei aufeinander senkrechten Richtungen mit ungleicher Kraft gepreſst und dann eine rhombische Säule daraus gebildet, so dafs ihre kurze Diagonale dem Sinne der gröfseren, ihre Axe dem der geringeren Zusammendrückung entsprach, wäh-

rend die lange Diagonale in die Richtung fiel, in welcher kein Druck ausgeübt worden war, so waren die Stellungen dieser Säule denen eines Schwerspathkrystalls vollkommen gleich. — Hiernach ist allerdings erwiesen, dafs man die Erscheinungen, welche die Krystalle zwischen den Magnetpolen zeigen, durch künstlich ungleiche Anordnung der materiellen Theile nachbilden könne.

Plücker*) führt in einer neueren Arbeit an, dafs ihm die Ansicht, wonach die Erscheinungen an Krystallen im magnetischen Felde mit den Cohäsionsverhältnissen zusammenhängen, nicht fremd sey, dafs er seine defsfalsigen theoretischen Entwickelungen in einer Arbeit : Théorie mathématique de l'action des aimants sur les cristaux non appartenans au systéme tesseral, in Crelle's mathematischem Journal bekannt machen werde, übrigens sich von den Ansichten von Knoblauch und Tyndall nur in soweit entferne, als er nicht ein Magnetischwerden der kleinsten Theilchen als *Masse*, sondern nur eine nach verschiedenen Richtungen ungleiche magnetische Thätigkeit des Aethers statuire. Gemeinschaftlich mit Beer hat Plücker das magnetische Verhalten einer grofsen Zahl von optisch einaxigen und zweiaxigen Krystallen einer neuen Prüfung unterworfen.

Unter den Krystallen des rhomboëdrischen Systems verhielten sich die folgenden der früheren Ansicht Plücker's gemäfs :

Krystalle	Opt. Char.	Allgem. magn. Character	Opt. Axe
Turmalin	—	Magnetisch	Abgestofsen
Reiner Kalkspath . .	—	Diamagnetisch	defsgl.
Salpeters. Natron . .	—	Diamagnetisch	defsgl.
Beryll	—	Magnetisch	defsgl.
Arsenikblei		Diamagnetisch	defsgl.
Dioptas	—	Magnetisch	defsgl.
Wismuth		Diamagnetisch	Angezogen
Antimon		Diamagnetisch	defsgl.
Arsenik		Magnetisch (Eisenh.)	defsgl.
Eis	+	Diamagnetisch	defsgl.

*) Pogg. Ann. LXXXI, 115.

Das Verhalten des eisenhaltigen Kalkspaths und des Eisenspaths, welche, obgleich optisch negativ, dennoch ihre Axen in die Verbindungslinie der Pole stellen, beschränken, wie Plücker einräumt, seine frühere Ansicht über den Zusammenhang des magnetischen und optischen Characters. Doch weichen Plücker's Resultate noch von denjenigen Knoblauch's und Tyndall's insofern ab, als Ersterer auch an magnetischen Kalkspathrhomboëdern eine äquatoriale Stellung der Axe beobachtet hat. — Am Quarz haben Plücker und Beer gar keine Axenrichtkraft beobachten können.

Von den Krystallen des quadratischen Systems zeigten die folgenden Uebereinstimmung im optischen und magnetischen Verhalten :

Krystalle	Opt. Charact.	Allgem. magnet. Character	Optische Axe
Schwefels. Nickeloxyd	—	Magnetisch	Abgestofsen
Molybdäns. Bleioxyd .	—	Diamagnetisch	defsgl.
Vesuvian	—	Magnetisch	defsgl.
Arseniks. Kali . . .	—	Diamagnetisch	Keine Wirkung
Zirkon	+	Diamagnetisch	Angezogen
Gelbes Blutlaugensalz .	+	Diamagnetisch	Keine Wirkung
Essigs. Kalkkupfer . .	+	Magnetisch	Angezogen

Der Uranglimmer, obgleich optisch negativ, richtete seine Axe in die Verbindungslinie der Pole. Der optisch negative Scapolith gab keine deutliche magnetische Axenwirkung.

Um die Krystalle des rhombischen (ein- und einaxigen) Systems magnetisch zu characterisiren, bezeichnen Plücker und Beer die Richtungen der Säulenaxe, der kurzen und langen Diagonale mit a, b und c und unterscheiden die sechs folgenden verschiedenen Fälle :

Bei einer Aufhängung nach

	a	b	c	a	b	c
	richtet sich					
	äquatorial			axial		
1	b	a	a	c	c	b
2	c	a	a	b	c	b
3	b	a	b	c	c	a
4	b	c	b	c	a	a
5	c	c	a	b	a	b
6	c	c	b	b	a	a

Um hier die Axenwirkung unzweifelhaft zu erkennen, müssen bei jeder Aufhängung die Dimensionen so gewählt seyn, dafs die Wirkung der Form mit derjenigen der Axe nicht übereinstimmt. Uebrigens kann jede der obigen sechs Stellungen sowohl der Anziehung als auch der Abstofsung zweier magnetischer Axen zugeschrieben werden und es sind daher die folgenden Fälle denkbar :

	Abstofsung der Axen		Anziehung der Axen	
	Mittellinie	Ebene der Axen	Mittelline	Ebene der Axen
1	a	ab	c	bc
2	a	ac	b	bc
3	b	ab	c	ac
4	b	bc	a	ac
5	c	ac	b	ab
6	c	bc	a	ab

Hat die Mittellinie das Bestreben sich axial zu richten, so kann man den Krystall einen magnetisch positiven, im entgegengesetzten Falle einen magnetisch negativen nennen.

Die von Plücker und Beer untersuchten Krystalle haben demnach folgenden Character :

Krystalle	Optischer Character	Allgemeiner magn. Character	Magnetische Axen
Citronsäure . . .	+	Diamagnetisch	— Nr. 4
Arragonit . . .	—	defsgl.	— Nr. 1
Seignettesalz . .	+	defsgl.	+ Nr. 3
Anhydrit . . .	+	defsgl.	— Nr. 6
Topas	+	defsgl.	neutral

Aus dem klinorhombischen Systeme fanden Plücker und Beer das schwefelsaure Eisenoxydul und die Bernsteinsäure, welche beide optisch neutral genannt werden müssen, da die optischen Axen einen rechten Winkel bilden, magnetisch einaxig, und zwar den ersteren Krystall, welcher der Masse nach magnetisch ist, positiv, den zweiten, welcher diamagnetisch ist, negativ. — Kaliumeisencyanid und Diopsid (sowie der verwandte Augit) sind optisch positiv, der Masse nach magnetisch, und haben negative magnetische Axen. —

Bekanntlich war aus Versuchen von Reich, Weber, Poggendorff und Plücker geschlossen worden, dafs bei der diamagnetischen Induction die Körper Polarität annehmen und zwar so, dafs zunächst den erregenden Polen in der diamagnetischen Substanz gleichartige Pole hervorgerufen würden *). Faraday ist durch neuere Untersuchungen **) zu dem Schlusse gekommen, dafs eine Polarität der Theilchen, verschieden von einer momentanen Polarität, welche durch vorübergehende, *in der Masse* inducirte Ströme hervorgerufen werde, in den diamagnetischen Substanzen nicht existire.

Ein gerader Holzstab von zwei Fufs Länge war am einen

*) Diese Annalen LXVIII, 146.

**) Phil. Trans. 1850, I, 171.

Ende an eine verticale Axe befestigt und wurde durch eine Kurbel und Rad so in vibrirende Bewegung versetzt, dafs das freie Ende in der Secunde 5 bis 6mal in der horizontalen Ebene zwei Zoll hin- und herging. An diesem Ende und senkrecht gegen die Richtung des Holzstabes in der Richtung der vibrirenden Bewegung war ein zwei Fufs langer Messingstab befestigt, und an dessen Ende konnten nach Belieben Cylinder aus verschiedenen Substanzen, meist 5½ Zoll lang und ⅜ Zoll im Durchmesser haltend, angebracht werden, welche somit ebenfalls durch einen Raum von zwei Zollen hin- und herbewegt wurden. In der nämlichen horizontalen Richtung war ein starker Electromagnet aufgestellt, dessen Eisenkern 21 Zoll lang und 1,7 Zoll dick war. Am einen Ende war der Kern auf 1 Zoll Länge nur 1 Zoll dick, und um diesen Theil war eine Spirale aus 516 Fufs Kupferdraht, 3 Zoll lang, von 2 Zoll äufserem und 1 Zoll innerem Durchmesser befestigt. Innerhalb dieser Spirale gingen die obengedachten Cylinder hin und her, so dafs sie mit ihrer dem Eisenkern zunächst liegenden Fläche sich bis ½ Zoll näherten, oder bis zu 2,2 Zoll entfernten. Die Enden des Kupferdrahtes der Spirale waren mit einem sehr empfindlichen Galvanometer verbunden, und es war ein Commutator angebracht, der nach Belieben so gestellt werden konnte, dafs die Wirkungen des Hin- und Hergangs der Kerne in der Spirale sich unterstützten, oder auch sich theilweise oder ganz aufhoben. — Faraday giebt ausführlich die Vorsichtsmafsregeln an, welche angewendet werden müssen, wenn die Versuche nicht durch fremdartige Einflüsse getrübt werden sollen, wie solche namentlich durch Wanken des Apparates oder dadurch entstehen, dafs der Eisenkern nur allmälig das Maximum seiner Kraft annimmt, wenn er längere Zeit aufser Thätigkeit war.

Eine Lösung von Eisenvitriol in einem Glasrohr, ein Kern von magnetischem Glase brachten keine Wirkung hervor. Eine Röhre mit kleinen Eisenvitriolkrystallen gefüllt, oder einzelne

grofse Krystalle oder gleichliegende Krystallgruppen gaben eine Ablenkung von etwa 2°. Rothes Eisenoxyd wirkte wenig, Eisenfeilspähne und dünner Eisendraht dagegen sehr stark. Im Ganzen erwiefs sich der Apparat als ein weniger empfindliches Reagens, als eine astatische Nadel.

Nickel und Kobalt gaben Ablenkungen im gleichen Sinne, wie Eisen, diamagnetische Metalle aber in entgegengesetztem Sinne; Kupfer, Silber und Gold gaben Ablenkungen, welche sich auf 60° bis 70° erhielten, die weit stärker diamagnetischen Körper: Wismuth, Antimon und Phosphor, gaben keine merklichen Ausschläge. Dafs hier nicht eine Polarität der Theilchen, sondern eine mit dem Leitungsvermögen zunehmende Induction von Strömen in der Masse, wirksam ist, hat Faraday durch eine grofse Zahl sinnreicher Versuche dargethan.

Die Wirkung des Kupferkerns nahm kaum ab, wenn er von 5¼ Zoll auf zwei Zoll verkürzt wurde, während ein Eisenkern unter diesen Umständen sehr geschwächt wurde. Kupferfeilspähne in einem Glasrohr erwiesen sich so unwirksam wie Wismuth, ebenso ein Kern, welcher aus einem Bündel feiner Kupferdrähte bestand. Ein Kern aus dünnen Scheiben von ¼ Zoll Durchmesser zusammengesetzt, gab dagegen 25° bis 30° Ablenkung. Sehr kräftig wirkte ein Goldkern aus Sovereigns und ein Silberkern aus Pennystücken. — Wurde der Eisenkern durch ein Bündel dünner Drähte ersetzt, so beobachtete man keine Abnahme der Wirkung.

Die Kerne nahmen bei ihrer Hin- und Herbewegung etwa in der Mitte des Weges die gröfste Geschwindigkeit an. Da nun beim Eisen die Polarität in der Nähe des Electromagneten am Stärksten wird, so fällt das Maximum der Wirkung des bewegten Eisenkerns beim Hin- und Hergang auf Punkte, welche zwischen dem Punkt gröfster Geschwindigkeit und dem gröfster Nähe liegen. Läfst man an diesen Punkten den Commutator wechseln, so heben sich die Wirkungen des Hin- und

Hergangs am Galvanometer vollkommen auf, wogegen die gröfste Ablenkung erhalten wird, wenn der Commutator am Ende des Hin- und des Hergangs in Wirksamkeit tritt. Das Experiment bestätigte diese Schlüsse vollkommen.

Wenn bei Anwendung diamagnetischer Kerne es in der Masse inducirte Ströme sind, welche auf das Galvanometer wirken, so kehren sich hier die Verhältnisse gerade um. Bei wachsender Geschwindigkeit im Hingang entstehen Ströme, welche entsprechend auf die Spirale wirken, und deren Wirkung sich von dem Augenblick an, wo das Maximum der Geschwindigkeit überschritten ist, umkehren würden, wenn der Kern nicht in wirksamere Theile des magnetischen Feldes vorrückte. Aus diesem Grunde dauert die anfängliche Wirkung noch etwas über die Mitte und kehrt sich dann erst um. Bei dem ersten Theil des Rückgangs ist der Strom im Kern dem vorhergehenden entgegengesetzt und darum die Wirkung auf die Spirale in gleichem Sinne gerichtet, wie die unmittelbar vorhergehende. Im zweiten Theil des Rückgangs läuft in der Spirale ein Strom in gleichem Sinne, wie beim ersten Theile des Hingangs. Bei den diamagnetischen Körpern erhält man also, wenn der Commutator am Ende des Hin- und Hergangs wirkt, keine Ablenkung am Galvanometer, und wenn er an gewissen Punkten zwischen dem Maximum der Geschwindigkeit und der gröfsten Nähe am Electromagneten thätig ist, wird das Maximum der Ablenkung eintreten. In der That gab ein Kupferkern die beste Wirkung, wenn der Commutator bei 0,86 des Hingangs wechselte.

Wenn man von dem Widerstand in der Spirale und im Galvanometer absieht, mufs ein Eisenkern die nämliche Wirkung geben, er mag rascher oder langsamer bewegt werden, da in beiden Fällen die gleiche Menge von Electricität in Bewegung gesetzt wird. In der That trat bei Veränderungen der Geschwindigkeit im Verhältnifs von 1 : 5 oder selbst 1 : 10 keine

Aenderung am Galvanometer ein. — Die in diamagnetischen Kernen bewegte Electricität bleibt sich zwar auch gleich, wenn die Geschwindigkeit zunimmt, allein die Wirkung auf das Galvanometer wächst in diesem Fall, da diese dem Maximum der erreichten Stromintensität proportional ist. Bei Versuchen mit dem Kupferkern, bei welchen die Geschwindigkeit im Verhältnifs von 1 : 6 geändert wurde, nahm die Ablenkung von 21° bis 80° zu.

Faraday macht darauf aufmerksam, dafs die an diamagnetischen Kernen beobachteten Erscheinungen mit den in einer früheren Abhandlung beschriebenen *), am Antimon beobachteten Revulsionserscheinungen den nämlichen Entstehungsgrund hätten. — Besonders stark beobachtete Faraday jene Erscheinungen des Rückgangs an einem quadratischen Kupferblock von ½ Zoll Seite und ¼ Zoll Dicke, der aus einem dünnen, in 72 Lagen zusammengefalteten Kupferstreifen gebildet war. Derselbe war an einem Seidenfaden zwischen den Polen eines Electromagneten aufgehängt, und letzterer wurde erregt in dem Augenblick, in welchem der Kupferblock einen Winkel von 30° mit der Aequatorlinie machte. Der Kern ging bis zu 50° vor und stand hier still. Nach der Unterbrechung des Stroms ging der Kern nach der Aequatorlinie zurück und bis zu 60° nach der andern Seite, kehrte dann abermals um und durch die äquatoriale bis fast zur axialen Stellung. Der Rückgang wird erzeugt durch die bei dem Sinken der Kraft des Electromagneten inducirten Ströme, deren Axe sich der Axenlinie des Electromagneten parallel zu richten strebt.

Faraday giebt an, dafs er nicht im Stande gewesen sey, den Versuch Weber's **), welcher eine Polarität der diamagnetischen Körper beweisen solle, mit gleichem Erfolge zu

*) Diese Annalen, LXXII, 188.

**) Diese Annalen, LXVIII, 147.

wiederholen. Dem Versuch, welchen Plücker *) zu gleichem Zwecke angestellt, giebt Faraday eine andere Auslegung, indem er die stärkere Richtkraft des Wismuthstücks in dem Falle, wenn ein Eisenstäbchen in der Aequatorialebene angebracht wird, aus einer Versetzung der magnetischen Kraftlinie, d. h. einer Aenderung der Intensitätsverhältnisse im magnetischen Felde erklärt.

Auch mit magnekrystallinischen Krystallkernen erhielt Faraday keine Resultate, welche auf eine Polarität schliefsen liefsen. Nur magnetische Krystalle zeigten eine Wirkung auf das Galvanometer.

Am Schlusse seiner Arbeit bemerkt Faraday, dafs man nicht sowohl eine directe Einwirkung der angewendeten Kerne auf die Spirale, als vielmehr eine mittelbare annehmen müsse, so dafs durch den Einflufs der Kerne der Zustand im Electromagneten geändert und dadurch endlich der Strom in der Spirale hervorgerufen werde. — Wenn zwischen den Kern von Eisendraht und die Spirale ein Kupfercylinder von 2,2 Zoll Länge, 0,1 Zoll äufserem und 0,1 Zoll innerem Durchmesser eingeschaltet wurde, blieb die Wirkung die nämliche, als wenn statt der Kupferhülle eine Glashülle oder nur Luft zwischen dem Kern und der Spirale befindlich war. Das nämliche Resultat gaben Kupfer- und Silberkerne.

---

*) Diese Annalen, LXVIII, 146.

B. Chemie.

a. Allgemeine chemische Verhältnisse.

Aequivalente der einfachen Körper.

Magnesium. — Die bisherigen Aequivalentgewichtsbestimmungen des Magnesiums haben ziemlich abweichende Resultate geliefert. Marchand und Scheerer *) haben dasselbe einer neuen Prüfung unterworfen und dazu eine natürlich vorkommende Verbindung, den Magnesit, gewählt. Derselbe, von verschiedenen Fundorten, war von ausgezeichneter Reinheit. Die fremden Beimischungen, im Betrage von 0,05 bis 0,009 pC. bei den verschiedenen Proben, wurden in Rechnung gebracht. Marchand und Scheerer machten bei ihren Versuchen die unerwartete Wahrnehmung, dafs der feingepulverte Magnesit schon bei 170° C. beginnt Kohlensäure zu verlieren und selbst nach dem heftigsten Glühen noch geringe Mengen derselben (0,025 pC. circa) zurückhält. Diese letzten Spuren wurden nach dem Glühen durch Kochen mit Salzsäure und Einleiten der entwickelten Wasserdämpfe in Barytwasser zur Bestimmung gebracht. Elf Versuche gaben im Mittel die Zahl 250,34 für das Aequivalent der Magnesia. Durch Reduction der Gewichte auf das Vacuum erhält man 250,19; eine Zahl, die dem 20fachen Multiplum von Wasserstoff 250 sehr nahe kommt. Das Aequivalent des Magnesiums ist demnach für H = 1 gerade 12.

Calcium. — Auf ganz gleiche Weise haben Erdmann und Marchand **) durch Bestimmung des Kohlensäuregehalts

*) Journal für pract. Chemie L, 385.

**) Journ. für pract. Chemie L, 237.

von reinem isländischen Kalkspath das Aequivalentgewicht des Calciums controllirt. Auch der Kalkspath verliert schon bei 200° einen wägbaren Theil seiner Kohlensäure; andererseits hält derselbe selbst in der Weifsglühhitze noch geringe Mengen zurück. In einem Versuche, bei welchem die in diesem Verhalten liegenden Fehlerquellen vermieden wurden, gaben 13,6031 Grm. Kalkspath 7,6175 Grm. kaustischen Kalk, woraus sich das Aequivalentgewicht des Kalks ($CO_2 = 275$) zu 349,93 berechnet. Diese Zahl zu 350 angenommen, ergiebt sich das Aequivalent des Calciums genau als das 20fache des Wasserstoffs.

Eisen. — Maumené hat das Aequivalent des Eisens aus der Menge von Eisenoxyd bestimmt, die eine gewogene Menge von reinem Eisendraht lieferte, wie er zu electrischen Telegraphen auf der franz. Nordbahn angewandt wird. Maumené sagt nicht, wie er sich von der vollkommenen Reinheit des Drahtes, die nach allen bisherigen Analysen von Eisendraht zu bezweifeln ist, überzeugt hat. Er löste den Draht in Salpetersalzsäure und fällte mit Ammoniak. Seine Resultate sind folgende:

Eisendraht	Eisenoxyd	Aequivalent (O = 100)
1,482 Grm.	2,117 Grm.	350,08
1,452 „	2,074 „	350,16
1,3585 „	1,941 „	349,82
1,420 „	2,0285 „	350,04
1,492 „	2,1315 „	349,96
1,554 „	2,220 „	350,00
	Mittel	350,01.

Das Aequivalent des Eisens ist hiernach genau das 28fache des Wasserstoffs.

Gegenwart von Silber, Blei und Kupfer im Meerwasser.

Malaguti, Durocher und Sarzeaud*) sind dahin gelangt, Silber, Blei und Kupfer als Bestandtheile des Meerwassers nachzuweisen.

Zur Auffindung des Silbers wandten sie entweder unmittelbar das Meerwasser (Küste von Saint Malo), oder das daraus gewonnene Kochsalz an. In Betreff des Bleis und Kupfers deduciren sie das Vorkommen derselben aus dem Gehalt von verschiedenen Fucusarten an diesen beiden Metallen.

Zur Nachweisung des Silbers verfuhren sie folgendermafsen: 100 Theile rohes Meersalz wurden mit 30 Theilen reinem Bleioxyd und 1,1 Thl. schwarzen Flufs zusammengeschmolzen und der resultirende Bleiregulus auf einer Kuppel abgetrieben. 1300 Grm. rohes Salz lieferten auf diese Weise $\frac{1}{2}$ Milligramm metallisches Silber.

Zur Nachweisung des Kupfers und Bleis in der Fucusasche wurde dieselbe mit Wasser ausgelaugt und blofs der in demselben unlösliche Rückstand zur Prüfung verwandt. Derselbe wurde in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach einigem Stehen erfolgte neben einer beträchtlichen Abscheidung von schwefelsaurem Kalk ein geringer Niederschlag von den beiden Metallen. Derselbe wurde, nachdem er von dem schwefelsauren Kalk auf mechanische Weise getrennt worden war, mit dem Filter eingeäschert in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure versetzt. Das erhaltene schwefelsaure Bleioxyd wurde als solches gewogen. Die Gegenwart des Kupfers wurde im Filtrat an der Bläuung durch Ammoniak erkannt. 1700 Grm. Asche lieferten auf diese Weise behandelt 0,047 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend $\frac{13}{1000000}$ metallischem Blei.

*) Ann. chim. phys. [3] XXVIII, 129.

Aufserdem haben Malaguti, Durocher und Sarzeaud noch in mehreren Landpflanzen, in den Steinkohlen und selbst in dem Blute von Ochsen wägbare Mengen von Silber nachweisen können. Sie versichern, dafs sämmtliche bei ihren Versuchen angewandte Gefäfse und Reagentien aufs sorgfältigste geprüft worden seyen.

Das Leuchten des Phosphors.

Das Leuchten des Phosphors wurde bekanntlich bisher auf zwei verschiedene Weisen erklärt. Nach der einen Ansicht, die besonders von Berzelius vertheidigt wurde, glaubte man, dafs es die Folge einer Verdampfung sey; die andere Ansicht nahm dagegen eine langsame Oxydation als Ursache an. Marchand*) hat eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, die die Ansicht von Berzelius zu bestätigen scheinen.

Marchand fand, dafs der Phosphor im Allgemeinen in *allen* Gasarten und Dämpfen leuchtet, und dafs dasselbe nur dann nicht geschieht, wenn sich dieselben mit dem Phosphor chemisch verbinden.

Das Leuchten dauert fort, so lange der Phosphor noch in geringster Menge verdampfen kann. Es ist von der Temperatur abhängig, insofern durch dieselbe die Tension der Phosphordämpfe verändert wird; es hört auf, sobald letztere durch Temperaturerniedrigung auf ein Minimum reducirt wird. Marchand fand, dafs eine Temperatur von —15° noch zum Leuchten hinreichend ist.

Um das Verhalten des Phosphors in verschiedenen Gasarten zu studiren, brachte Marchand ein sorgfältig getrocknetes

*) Journ. für pract. Chemie L, 1.

Stück Phosphor in ein langes, zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr und leitete aus einem Gasentbindungsapparat das wohl gereinigte Gas in einem nach Belieben regulirbaren Strom darüber. Die Versuche, in dieser Weise angestellt, lassen folgende Erscheinungen bemerken.

Das Stück Phosphor leuchtet nicht blofs an der Oberfläche, sondern entwickelt eine leuchtende Atmosphäre, die bei langsamem Strom eine lange Strecke im Rohr fortgeführt wird. Wird der Strom plötzlich verstärkt, so nimmt der Glanz des Phosphorstücks zu. Die gebildete leuchtende Dampfwolke wird gleichsam vom Phosphorstück abgerissen und als solche durch den Gasstrom fortgetrieben. Sie läfst sich der ganzen Länge des Rohrs nach bis zum Austritt verfolgen, während der übrige Theil desselben dunkel bleibt, und erst wieder zu leuchten beginnt, wenn der Gasstrom gemäfsigt wird. Letztere Erscheinung rührt offenbar daher, dafs zum sichtbaren Leuchten eine gewisse Anhäufung des Dampfes nothwendig ist. Dafs nicht die durch den rascheren Gasstrom bedingte Abkühlung die Ursache sey, beweist die Thatsache, dafs selbst bei — 15° Grad bei schwächerem Gasstrom noch ein deutliches Leuchten zu bemerken ist.

Die Beobachtung Fischer's, dafs das Leuchten des Phosphors in reinem Wasserstoffgas nur einige Zeit daure, erklärt Marchand durch die Annahme, dafs sich der Wasserstoff schneller als andere Gase mit Phosphordämpfen sättige. Einen gleichen Erklärungsgrund findet nach ihm das kurze Leuchten des Phosphors in der Torricelli'schen Leere. Wird das Vacuum vergröfsert, so beginnt das Leuchten von neuem.

Vermehrung des Luftdrucks bis zu einem gewissen Grade, macht, wie schon Helwig und Davy beobachteten, den Phosphor erlöschen. Letzterer bestimmte den hierzu erforderlichen Druck zu 4 Atmosphären. Marchand fand, dafs bei 15° C. bereits ein Druck von 2 Atmosphären hinreicht, um den Phosphor

in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure erlöschen zu machen. Läfst man den Phosphor Stunden lang unter diesem Druck und hebt letztern dann plötzlich auf, so leuchtet er lebhaft und die ganze Röhre wird von einem leuchtenden Dampf durchzogen, der sehr bald wieder verschwindet, während das Phosphorstück einige Zeit fortleuchtet.

In einer abgeschlossenen Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoffgas hört das Leuchten sehr bald auf und kann weder durch Erwärmen des Phosphors, noch durch Abkühlung des einen Theils der Atmosphäre wieder hervorgerufen werden.

Marchand ist der Meinung, dafs das Leuchten des Phosphors in gewöhnlicher Luft und Sauerstoffgas eine zusammengesetzte Folge einer Oxydation und einer Verdampfung sey. Bei dieser Oxydation findet, im Widerspruch mit den Angaben von Schönbein, selbst bei trocknem Sauerstoffgase Ozonbildung statt, während keine Spur derselben beim Leuchten des Phosphors in Wasserstoffgas bemerkt werden konnte. Dafs in reinem trocknen Sauerstoffgas das Leuchten sehr bald aufhört, erklärt sich nach Marchand durch die schnelle Bildung einer die Verdampfung verhindernden Oxydschicht. Wird dieselbe durch Schmelzen des Phosphors zerrissen, so beginnt das Leuchten und die Ozonbildung von Neuem.

Dämpfe von Steinöl, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Aether schwächen das Leuchten des Phosphors, welche Schwächung indefs durch Erhöhung der Temperatur, respective der Tension des Phosphordampfes wieder gehoben werden kann. Läfst man einen mit Schwefelkohlenstoff oder Aetherdampf beladenen Strom von Wasserstoff über Phosphor streichen, so leuchtet er bei gewöhnlicher Temperatur nicht im Mindesten. Erhitzt man dagegen, so tritt schon vor dem Siedepunkt der genannten Flüssigkeiten das Leuchten wieder ein.

Marchand hat bei keinem der Körper, die dem Phosphor ähnlich oder verwandt sind, die Erscheinungen des Leuchtens,

wie bei letzterem wahrnehmen können. Er prüfte namentlich Schwefel, Arsen, Selen und Antimon. In Luft und Sauerstoffgas geben sie zwar eine schwache Flamme, die, wie die gleichzeitige Ozonbildung zeigt, die Folge einer Oxydation ist; dagegen konnte in Kohlensäure und Wasserstoff kein Leuchten wahrgenommen werden.

Einfluſs des Lichts auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs.

Die Belebung der chemischen Thätigkeit des Sauerstoffs gegen organische Substanzen durch das Licht ist eine bekannte Thatsache. Das Bleichen der Farbstoffe im Sonnenlicht ist eine der gewöhnlichsten der hierher gehörenden Erscheinungen. Weniger ist diese Wirkung des Lichts für anorganische Verbindungen bekannt. Schönbein *) theilt hierüber folgende Beispiele mit.

Schwefelblei. — Um dasselbe von möglichst grofser Oberfläche und Vertheilung zu erhalten, tauchte Schönbein Streifen ungeleimten Papiers in eine 1procentige Lösung von salpetersaurem Bleioxyd und brachte dieselben hierauf in trocknem Zustande unter eine Glasglocke, die etwas Schwefelwasserstoff enthielt. Sobald die Streifen eine merklich braune Färbung angenommen hatten, wurden sie herausgenommen und in dunklen Räumen aufbewahrt. Die so präparirten Streifen wurden zur Hälfte in ein dunkles Glas gesteckt und die andere Hälfte dem Sonnenlicht ausgesetzt. Eine 4stündige Juni- und 2stündige Julibesonnung reichte hin, um die braune Farbe des Schwefel-

*) Journal für pract. Chemie LI, 267.

bleies in das vollkommenste Weiſs überzuführen, während der im dunklen Glase eingeschlossene Theil seine Farbe nicht merklich verändert hatte. In derselben Weise, nur viel schwächer, wirkt das zerstreute Licht.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daſs der Sauerstoff der Luft unter dem Einfluſs des Lichts im Stande sey, Schwefelblei bei gewöhnlicher Temperatur in schwefelsaures Bleioxyd überzuführen, doch muſs zu dem von Schönbein angestellten Versuch daran erinnert werden, daſs das nach obigen Angaben bereitete Bleipapier wohl schwerlich frei von überschüssigem salpetersauren Bleioxyd und selbst von freier Salpetersäure gewesen seyn kann, deren Gegenwart aber eine andere Erklärung des Vorganges wahrscheinlicher macht.

Nach Schönbein ist ein auf beschriebene Weise bereitetes Schwefelbleipapier zu Lichtzeichnungen und namentlich zu photometrischen Zwecken sehr geeignet. Durch Auflegen von Kupferstichen, Steindrücken etc. und Aussetzen an das Sonnenlicht erhielt derselbe ziemlich schöne Bilder.

Schwefelarsen. — Dasselbe verhält sich wie das Schwefelblei, nur daſs es zur Oxydation etwas längere Zeit erfordert. Die Papiere wurden durch Eintauchen in eine ammoniakalische Schwefelarsenlösung und Trocknen erhalten. Sie besaſsen eine lebhaft gelbe Farbe.

Schwefelantimon. — Dasselbe widersteht der Wirkung des Sauerstoffs noch etwas mehr; verhält sich aber im Uebrigen wie das Schwefelarsen.

Bleioxyd. — Feuchtes Bleioxydhydrat in einer Sauerstoff- oder Luft-haltigen, aber Kohlensäure-freien Flasche dem Sonnenlicht ausgesetzt, färbt sich anfangs hell-, später rothgelb und liefert durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure Bleihyperoxyd. Hängt man ein mit feuchtem Bleioxydhydrat bestrichenes Papier ins Sonnenlicht, so bemerkt man sehr bald eine deutliche Färbung, die aber wegen Verwandlung des

Oxyds in Carbonat durch die Kohlensäure der Luft nicht weiter fortschreitet.

Die beschriebenen Vorgänge finden sowohl in trockner als feuchter Luft statt, doch ist die Wirkung in letzterer bedeutend rascher.

Uebersättigung von Salzlösungen.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dafs eine bei 50 bis 60° gesättigte Lösung von schwefelsaurem Natron bei ruhigem Erkalten in einem verschlossenen Gefäfse alles Salz in Auflösung behält und dasselbe erst beim Oeffnen des Gefäfses unter Wärmeentwickelung ausscheidet. Loewel *), Chemiker in Munster (Frankreich), hat kürzlich dieser interessanten Erscheinung, die schon früher von mehreren Forschern, namentlich Gay-Lussac, Ziz, Ogden und Thénard **) zum Gegenstand eines genaueren Studiums gemacht worden ist, von Neuem die Aufmerksamkeit der Naturforscher zugewendet. Wir entnehmen seinen Versuchen, die im Ganzen nur Bestätigungen von beinahe in Vergessenheit gerathenen Thatsachen sind, folgende Einzelheiten.

Die Krystallisation einer übersättigten Glaubersalzlösung ist von mechanischer Erschütterung und von der Zeit vollkommen unabhängig; diefs beweisen die folgenden Versuche.

In Röhren von etwa 16 Millimeter Durchmesser wurde eine heifsbereitete Lösung von 30 Grm. krystallisirtem schwefelsauren Natron auf 15 Grm. Wasser eingeschmolzen. Die eine dieser Röhren enthielt die blofse Lösung, in die zweite waren scharfkantige Glasstücke, in die dritte einige Stücke Platindraht

*) Ann. chim. phys. [3] XXIX, 62.

**) Gmelin's Handbuch der Chemie Bd. I, 11.

gebracht. Nachdem die Röhren einige Zeit der Siedhitze des Wassers ausgesetzt worden waren, wurden sie ruhig erkalten gelassen. Das Verhalten war bei allen 3 Röhren ganz dasselbe. Selbst nach monatelangem Aufbewahren bei 15 bis 20° war keine Krystallisation zu bemerken; beim heftigsten Schütteln trat ebenso wenig eine Ausscheidung ein.

Loewel setzte hierauf die Röhren einer niedrigeren Temperatur aus. Bei 6 bis 7° begann eine, in allen 3 Röhren nicht merklich verschiedene Krystallisation, die mit Erniedrigung der Temperatur zunahm. Das ausgeschiedene Salz verschwand indefs wieder gänzlich, sobald die Röhren auf die frühere Temperatur von 20° gebracht wurden.

Beim Oeffnen der in der Kälte krystallisirten Röhren beobachtet man folgende Erscheinungen. Die abgegossenen Mutterlaugen krystallisiren alsbald und liefern ein Salz von der Zusammensetzung des gewöhnlichen schwefels. Natrons ($NaO, SO_3 + 10\ HO$); die ausgeschiedenen Krystalle werden beim Berühren mit einem Glasstabe, von dem Punkt aus, wo die Berührung stattfand, undurchsichtig. Dieselbe Veränderung tritt nach einiger Zeit beim blofsen Liegen an der Luft ein. Das ausgeschiedene Salz enthält, wie schon Faraday und Ziz*) fanden, nur 8 Atome Wasser, was auch Loewel annimmt, der indefs in einer zusätzlichen Note es für wahrscheinlicher hält, ohne es als entschieden zu betrachten, dafs es nur 7 Atome Wasser enthalte.

Nimmt man statt einer Lösung von der obigen Concentration eine in der Wärme *gesättigte* Lösung von schwefelsaurem Natron, so beginnt die Ausscheidung des Salzes $NaO, SO_3 + 8\ HO$ schon bei 18° C. Schliefst man in eine Röhre ein gröfseres Verhältnifs von Glaubersalz zu Wasser ein, als sich

*) Gmelin's Handbuch der Chemie Bd. II, S. 100.

in der Wärme zu lösen vermag, so bleibt beim Erhitzen wasserfreies schwefelsaures Natron ungelöst. Beim Erkalten scheidet sich indefs das Salz $NaO, SO_3 + 8\ HO$ nicht früher, als in dem vorhergehenden Versuch aus. Die Lösung bleibt klar bis zu 18° C.

Werden die mit übersättigter Salzlösung gefüllten Röhren einer Temperatur von — 16 bis — 20° ausgesetzt, so gefriert der Inhalt, nicht selten unter Zerplatzen der Röhre. Beim Erwärmen erhält man wieder eine klare Lösung des Salzes $NaO, SO_3 + 8\ HO$. Indefs glaubt Loewel einmal die Bildung von Krystallen des Salzes $NaO, SO_3 + HO$ bemerkt zu haben. Er suchte vergebens diese Erscheinung zum zweiten Mal wieder hervorzurufen.

Das Salz $NaO, SO_3 + 8\ HO$ ist bei gewöhnlicher Temperatur bedeutend löslicher, als das gewöhnliche schwefelsaure Natron. Loewel giebt über das Löslichkeitsverhältnifs der beiden Salze folgende Zusammenstellung:

Temperatur	In 100 Theilen Wasser lösen sich				
	$NaO, SO_3 + 10\ HO$		$NaO, SO_3 + 8\ HO$		
	wasserfreies Salz	$NaO, SO_3 + 10\ HO$	wasserfreies Salz	$NaO, SO_3 + 8\ HO$	$NaO, SO_3 + 10\ HO$
0°	5,02	12,11	19,62	49,35	59,23
10	9,3	23,91	30,49	88,92	112,73
13	11,2	29,6	34,27	105,84	137,48
16	14,3	39,61	38,73	128,58	172,6
17	15,6	44,1	39,99	135,55	184,01
18	16,8	48,41	41,63	145,16	200,00
19	18,1	53,41	43,35	155,89	218,34
20	19,5	58,74	44,73	164,97	234,4
103,17	42,65	210,67	—	—	—

Die Lösungen des Salzes $NaO, SO_3 + 8\ HO$ können nach Loewel weit unter ihren Sättigungspunkt abgekühlt werden, ohne das überschüssige Salz sogleich abzusetzen. Eine kochend gesättigte Glaubersalzlösung sollte ihrem Salzgehalt nach schon

bei 19° Krystalle des Salzes $NaO, SO_3 + 8\,HO$ ausscheiden; beginnt aber erst bei 12 bis 13° zu krystallisiren. Wird indefs ein Ueberschufs von wasserfreiem Salz in der Flüssigkeit gelassen, so beginnt die Krystallisation früher; heftiges Schütteln der in solcher Weise übersättigten Salzlösungen beschleunigt die Ausscheidung.

Betrachtet man mit Loewel die beiden Salze als verschiedene Modificationen, so könnte man annehmen, dafs das gewöhnliche Salz beim Lösen durch die Einwirkung der Wärme in das Salz $NaO, SO_3 + 8\,HO$ übergeführt werde, und es knüpft sich hieran die Frage, welche Temperatur zu dieser Umwandlung erforderlich sey. Nach Loewel's Versuchen kann dieselbe sehr niedrig seyn; er erhielt übersättigte Lösungen des Salzes $NaO, SO_3 + 8\,HO$ bei Anwendung einer Temperatur von 26° und darunter.

Die Lösungen des Salzes $NaO, SO_3 + 8\,HO$ lassen sich sehr lange erhalten, wenn man sie lediglich durch eine Glasglocke von der Atmosphäre abschliefst. Eine so aufbewahrte Lösung erträgt die heftigsten Erschütterungen, ohne zu krystallisiren. Stellt man unter die Glocke neben der Lösung des Salzes ein Gefäfs mit Chlorcalcium, so verdunstet dieselbe unverändert und liefert selbst bei einer Temperatur von 20 bis 24° noch Krystalle des Salzes $NaO, SO_3 + 8\,HO$. Wird die Glocke abgehoben, so tritt sogleich Krystallisation ein; die Flüssigkeit erstarrt zu Krystallen des gewöhnlichen Salzes.

In langen offenen Röhren erhält sich der Zustand der Uebersättigung sehr lange; um so länger, je geringer der Durchmesser im Verhältnifs zur Länge ist, zuweilen 4 bis 8 Wochen. Einmal begonnen schreitet die Krystallisation schnell weiter und zieht sich in der Form eines Federbarts von oben nach unten.

Ebensowenig, wie blofse mechanische Erschütterung im Stande ist, das Salz $NaO, SO_3 + 8\,HO$ in das gewöhnliche

überzuführen, geschieht dieses durch einen galvanischen Strom, den man durch die Lösung leitet, selbst wenn derselbe so stark angewandt wird, dafs er das Wasser zersetzt.

Bringt man in eine Lösung des Salzes NaO, SO_3 + 8 HO einen Glaubersalzkrystall, so beginnt sofort die Ausscheidung des gewöhnlichen Salzes. Dieselbe wird ebenfalls rasch bewirkt, wenn man die Lösung mit einem Glas- oder Metallstab berührt, der längere Zeit der Luft ausgesetzt war. Merkwürdiger Weise verlieren aber sowohl der Glas- als Metallstab diese Eigenschaft gänzlich, wenn dieselben vorher geglüht, oder auch nur bis 100° erwärmt werden. Ebenso verlieren die Stäbe durch Waschen mit destillirtem Wasser die Fähigkeit, die Krystallisation hervorzurufen, erlangen dieselbe aber durch Liegen an der Luft in kurzer Zeit wieder.

Reines Wasser übt keinen Einflufs. Starker Alkohol veranlafst in der Kälte augenblickliche Krystallisation des Salzes NaO, SO_3 + 10 HO. Dieselbe tritt dagegen nicht ein, wenn der Alkohol vorher auf 36 bis 40° erwärmt auf die Lösung des schwefelsauren Natrons geschichtet wird. In Folge der durch den Alkohol bewirkten allmäligen Wasserentziehung scheiden sich nun nach und nach schöne Krystalle des Salzes NaO, SO_3 + 8 HO ab.

Die Temperaturerhöhung bei der Krystallisation von übersättigten Lösungen, so wie bei der Umwandlung des festen Salzes NaO, SO_3 + 8 HO in das gewöhnliche, ist sehr beträchtlich. Loewel beobachtete bei ersterer eine Erhöhung von 16°,25 auf 30°, bei letzterer von 13° auf 22°,50. Dabei konnte nicht die geringste Electricitätsentwicklung wahrgenommen werden.

Loewel läfst die Wirkung der Luft, sowie der Glasstäbe und des Alkohols unerklärt und klassificirt sie als Contactwirkung.

b. Unorganische Chemie.

Amorphe Modification des Phosphors.

A. Schrötter hat vor einiger Zeit *) eine durch Einwirkung von Wärme auf den gewöhnlichen Phosphor erhaltene amorphe Modification desselben beschrieben **). Derselbe theilt nachträgliche Versuche mit, nach welchen es ihm gelungen ist diese amorphe Modification in compactem Zustand zu erhalten. Schrötter erreichte diesen Zweck, indem er den Phosphor ungefähr 8 Tage lang bei einer Temperatur erhielt, die derjenigen möglichst nahe ist, bei welcher er wieder umgewandelt wird und siedet.

Der so erhaltene Phosphor bildet eine spröde, röthlich braune, an den Bruchflächen eisenschwarze Masse, von unvollkommenem Metallglanz. Der Strich zeigt ganz die rothe Farbe des pulverförmigen. Die compacten Stücke desselben besitzen die beträchtliche Härte von 3,5, stehen also zwischen Kalkspath und Flufsspath. Die Bestimmung des spec. Gewichts ergab 2,089 bis 2,106.

Schrötter theilt in derselben Notiz die Beobachtung mit, dafs feuchter Phosphor in einer Glasröhre eingeschmolzen das Wasser bei einer Temperatur von 250 bis 260° C. zersetzt. Es bildet sich phosphorige Säure und ein Phosphorwasserstoffgas, das sich an der Luft von selbst entzündet.

*) Diese Annalen LXVIII, 247.

**) Pogg. Ann. LXXXI, 299.

Die Hydrate der Schwefelsäure.

Jacquelain *) theilt verschiedene Beobachtungen über die Hydrate der Schwefelsäure mit.

In Betreff des Gefrierpunktes der verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure findet man in den Lehrbüchern sehr widersprechende Angaben. Nach Jacquelain hat diefs darin seinen Grund, dafs man die Beobachtung stets an Gemischen anstellte und so eine Herauskrystallisation mit einem Gefrieren verwechselte. Jacquelain stellte seine Versuche in der Weise an, dafs er die Säuren von bestimmter und genauer Zusammensetzung gefrieren liefs und den Schmelzpunkt derselben bestimmte. Er fand auf solche Weise den Gefrierpunkt der Schwefelsäure mit 1 Aeq. Wasser, SO_3, HO bei 0°, und den der Säure SO_3, 2 HO bei + 8° C. Mit diesen Zahlen stimmen am besten die Angaben Morveau's und Keir's überein. Ersterer fand den Gefrierpunkt der Säure SO_3, HO bei — 2°,5, letzterer den der Säure SO_3, 2 HO bei + 7° C.

Schliefst man die Hydrate SO_3, HO und SO_3, 2 HO in Röhren ein, so zeigt sich ein ähnliches Verhalten, wie bei den übersättigten Glaubersalzlösungen. Selbst bei — 35 bis 40° tritt kein Gefrieren ein. Beim Oeffnen der so abgekühlten Röhren erstarrt dagegen die Masse augenblicklich.

Mischungen von Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) mit mehr als 1 Aeq. Wasser gefrieren in offenen Gefäfsen noch nicht bei — 20°, in verschlossenen noch nicht bei — 40° C.

Eine im Handel häufig vorkommende, bei 4° krystallisirende Säure fand Jacquelain nahezu von der Zusammensetzung SO_3, 2 HO.

*) Ann. chim. phys. [3] XXX, 343.

Durch Einleiten von wasserfreier Schwefelsäure in Schwefelsäurehydrat bis zur Sättigung erhielt Jacquelain prismatische Krystalle eines Hydrates von der Formel $4\,SO_3$, $3\,HO$.

	berechnet	gefunden
$4\,SO_3$	85,56	85,59
$3\,HO$	14,44	14,41.

Dieselben rauchen an der Luft und haben ihren Schmelzpunkt bei 26° C.

Wirkung des Chlors auf Metallchloride bei Gegenwart von Chloralkalien.

Versetzt man eine wässerige Lösung von reinem Manganchlorür mit frisch, bei Abschlufs des Lichts bereitetem Chlorwasser, so tritt bekanntlich keine Fällung ein; war dagegen das Chlorwasser einige Zeit dem Licht ausgesetzt, so schlägt sich sogleich Mangansuperoxyd nieder. Millon benutzte dieses Verhalten, um zu sehen, ob eine Chlorlösung dem Licht ausgesetzt war oder nicht. Sobrero und Selmi *) haben indefs gefunden, dafs auch frisch bereitetes Chlorwasser in Manganchlorürlösung Fällungen von Mangansuperoxyd hervorbringt, wenn dasselbe mit Chloralkalien vermischt ist.

Anders verhält sich dagegen die Lösung eines Bleisalzes gegen Chlor.

Eine Lösung von Chlorblei wird auch bei Gegenwart von Chloralkalien durch Chlorwasser nicht gefällt, wenn dasselbe vor Einwirkung des Lichts geschützt wurde.

Leitet man durch eine concentrirte Kochsalzlösung, die aufgeschlemmtes Chlorblei enthält, einen Strom von Chlorgas,

*) Ann. chim. phys. [3] XXIX, 161.

so löst sich von dem Chlormetall eine beträchtliche Menge zu einer zeisiggelben Lösung. Die Menge des von der Flüssigkeit absorbirten Chlorgases übertrifft bei Weitem das Lösungsverhältnifs des Chlors in reinen Chloralkalien.

Diese Lösung besitzt folgendes Verhalten. In verschlossenen Gefäfsen läfst sie sich sehr lange ohne Veränderung aufbewahren. Der Verdunstung überlassen verliert sie ihr Chlor unter Ausscheidung von Chlorblei. Wird sie tropfenweise in eine grofse Quantität von Wasser gegossen, so giebt sie ein Gemenge von Chlorblei und Bleisuperoxyd. Durch Alkalien wird sämmtliches Blei als Bleisuperoxyd niedergeschlagen. Mit Manganchlorürlösung versetzt liefert die Lösung sogleich eine Fällung von Mangansuperoxyd und Chlorblei.

Sobrero und Selmi geben für den relativen Gehalt der Lösung an Blei, Chlor und Chlornatrium die Formel 2 ($PbCl_2$) + 9 NaCl, wonach in derselben das Blei in der dem Superoxyd entsprechenden Chlorstufe enthalten ist. Sobrero und Selmi glauben, dafs sich die obige Verbindung mit Vortheil zur Darstellung von Bleisuperoxyd anwenden lasse.

Neue Verbindung von Schwefel, Chlor und Sauerstoff.

Millon *) hat einen neuen, aus Schwefel, Chlor und Sauerstoff bestehenden Körper beschrieben, der erhalten wird, wenn man Chlorschwefel (SCl) in einem verschlossenen Gefäfs längere Zeit der Einwirkung von feuchtem Chlorgas aussetzt. Das Gefäfs überzieht sich mit farblosen durchsichtigen Krystallen. — Zur Darstellung gröfserer Mengen empfiehlt Millon

*) Ann. chim. phys. [3] XXIX, 237.

folgendes Verfahren. In einen 4 bis 5 Liter fassenden, mit feuchtem Chlorgas gefüllten Kolben giebt man 20 bis 30 Grm. Wasser. Man schüttelt und kühlt das Gefäfs mit einer Kältemischung 4 bis 5 Stunden lang ab. Sobald die Farbe des Chlorgases unter Bildung von Salzsäure verschwunden ist, füllt man das Gefäfs von Neuem mit feuchtem Chlorgas und stellt es in die Kältemischung zurück. Dieses Verfahren wird fortgesetzt, bis der Chlorschwefel gänzlich in eine krystallinische Masse verwandelt worden ist. Millon bemerkt, dafs zu viel Feuchtigkeit die Verbindung wieder zerstört.

Zur Entfernung des überschüssigen Chlorschwefels leitet man einen trocknen Chlorstrom durch den Kolben, während man die Verbindung mittelst eines Kohlenfeuers von einer Wand des Gefäfses auf die andere sublimirt.

Mit Wasser zusammengebracht wird die Verbindung unter lebhaftem Zischen zersetzt. Bei längerem Aufbewahren in verschlossenen Gefäfsen erleidet sie, ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung, eine eigenthümliche Umwandlung. Die Krystalle werden flüssig und zeigen nun ein vollkommen verändertes Verhalten gegen Wasser, durch das sie, unter Bildung von Schwefelsäure, schwefliger Säure und Salzsäure, ganz allmälig zersetzt werden.

Die Analyse ergab, im Einklang mit dieser Zersetzung, folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
S_2	400,0	25,20	27,05	26,13
O_3	300,0	19,93	—	—
Cl_1	886,4	55,87	54,60	55,02.

Die Verbindung ist demnach sowohl von Regnault's SO_2 Cl, als von H. Rose's S_2 O_5 Cl verschieden.

Die Zersetzung der wässerigen schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoffgas.

Sobrero und Selmi *) haben die Versuche Wackenroder's mit der Abänderung wiederholt, dafs sie, statt Schwefelwasserstoff in wässerige schwefelige Säure zu leiten, beide Säuren mehrere Tage lang zu gleicher Zeit in Wasser leiteten. Indem sie von Zeit zu Zeit von dem Zersetzungsproduct herausnahmen und mit Baryt sättigten, erhielten sie Salze, die in ihrer Zusammensetzung beträchtlich abwichen. Um die Barytsalze vom beigemengten schwefligsauren Baryt zu reinigen, wurde die wässerige Lösung derselben mit schwachem Alkohol versetzt, wodurch das schwefligsaure Salz ausgeschieden wurde. Das Barytsalz der durch Zersetzung entstandenen Säure wurde hierauf mittelst starkem Alkohol gefällt. Die erhaltenen Zahlen entsprachen bald dem pentathionsauren, bald dem tetrathionsauren Baryt, bald einem Gemisch von beiden. Unter anderem wurde erhalten :

	Sobrero u. Selmi		Tetrathions. Baryt von Fordos u. Gélis
Baryt	38,74	38,65	38,50
Schwefel	32,83	32,68	32,25
an S gebund. Sauerstoff	19,31	19,55	20,16
Wasser	9,12	9,12	9,09
	100,00	100,00	100,00.

Durch langsame Verdunstung erhielten Sobrero und Selmi zuweilen Krystalle, die ein Verhältnifs von Schwefel zu Baryt wie 9 : 2 zeigten, entsprechend der Zusammensetzung des tetrapentathionsauren Baryts von Ludwig. Aufser Penta- und Tetrathionsäure fanden Sobrero und Selmi noch unter-

*) Ann. chim. phys. [3] XXVIII, 210.

schweflige und Schwefelsäure; aber niemals die Trithionsäure Langlois's gebildet.

Die durch gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erhaltene Flüssigkeit enthält beträchtliche Mengen von Schwefel gelöst, der auf Zusatz von kohlens. Natron oder Kali mit schön gelber Farbe niederfällt. Dieser Schwefel besitzt eine eigenthümliche Beschaffenheit: mit Wasser angerührt liefert er eine fast durchsichtige Emulsion, die sich selbst nach monatelangem Stehen nicht absetzt. Versetzt man die Emulsion mit einem neutralen Alkalisalz, so fällt der Schwefel nieder; pulverförmig, wenn das angewandte Salz ein Natronsalz war, kautschuckähnlich, wenn ein Kalisalz genommen wurde.

Fordos und Gélis *) haben in einer späteren Abhandlung zu zeigen gesucht, dafs die von Sobrero und Selmi wahrgenommenen Säuren Zersetzungsproducte der Pentathionsäure sind, die nach ihnen sowohl im freien als gebundenen Zustand sehr veränderlicher Natur ist.

In Betreff des Verhaltens der Säure der Thionreihe gegen Reagentien, namentlich gegen Alkalien, theilen Fordos und Gélis noch folgendes mit.

Die Pentathionsäure hält sich in Wasser, das mit schwefliger Säure gesättigt oder mit Salzsäure angesäuert wurde, bedeutend besser, als in reinem Wasser. Mit Alkalien zusammengebracht, erleidet sie eine Metamorphose zu unterschwefliger Säure:

$$2\ (KO,\ S_5\ O_5) + 3\ KO = 5\ (KO,\ S_2\ O_2).$$

Die Tetrathionsäure zerfällt unter gleichen Umständen zu 3 Aeq. unterschwefliger und 2 Aeq. schwefliger Säure:

$$2\ (KO,\ S_4\ O_5) + 3\ KO = 2\ (KO,\ SO_2) + 3\ (KO,\ S_2\ O_2)$$

und die Trithionsäure in 4 Aeq. schweflige Säure und 1 Aeq. unterschweflige Säure:

$$2\ (KO,\ S_3\ O_5) + KO = 4\ (KO,\ SO_2) + KO,\ S_2\ O_2.$$

*) Ann. chim. phys. [3] XXVIII, 451.

Die Trithionsäure zerfällt durch Kochen mit Kali bedeutend schwieriger, als die beiden anderen Säuren, und erfordert längeres Sieden.

Fordos und Gélis constatirten diese Zersetzung mit Hülfe einer titrirten Jodlösung. Bekanntlich geht die schweflige Säure durch Behandlung mit einer Jodlösung in Schwefelsäure über, während die unterschweflige Säure unter gleichen Umständen Unterschwefelsäure liefert. Die Menge von gebildeter Schwefelsäure, als schwefelsaurer Baryt bestimmt, entsprach daher der vorhandenen Menge von schwefliger Säure, während die Menge der unterschwefligen Säure indirect ermittelt wurde.

Die beiden Modificationen des Zinnoxyds.

G. C. Wittstein*) glaubt die Ursache der Verschiedenheit des unlöslichen und löslichen Zinnoxyds in einem verschiedenen Cohäsionszustand derselben gefunden zu haben. Wittstein fand, dafs das lösliche Zinnoxyd unter dem Mikroscope eine amorphe Beschaffenheit zeigt, während das unlösliche stets krystallinisch ist. Schon nach ½stündigem Kochen zeigt der Niederschlag aus Zinnchorid durch Ammoniak eine deutlich wahrnehmbare krystallinische Beschaffenheit.

Aridium, ein wahrscheinlich neues Metall.

Ullgren **) theilt eine Abhandlung mit, worin er ein wahrscheinlich neues Metall beschreibt, das im Chromeisen von

*) Buchner's Repert. d. Pharm. V, 313.

**) Pharm. Centralblatt 1850, 417.

Röros und einigen anderen Eisenerzen vorkommt. Ullgren nennt dasselbe wegen seiner grofsen Aehnlichkeit mit dem Eisen Aridium von Ἄρης und Εἶδος.

Er erhielt dasselbe aus dem genannten Chromeisen auf folgende Weise. Die salzsaure Lösung des Erzes wurde, nachdem die Kieselsäure auf gewöhnliche Weise abgeschieden worden war, mit Schwefelkalium behandelt und hierauf mit Salzsäure versetzt. Die von dem Chromoxyd schön grün gefärbte Lösung wurde von dem entstandenen wenig gefärbten Schwefelniederschlag abfiltrirt, mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt und hierauf kochend mit kaustischem Kali gefällt. Die gelbe alkalische Flüssigkeit enthielt Chromsäure und Thonerde. Der durch Kali entstandene Niederschlag besafs eine braungelbe Farbe; er wurde getrocknet und mit chlorsaurem Kali geschmolzen. An Wasser gab die geschmolzene Masse nur Chromsäure und Thonerde ab; nach dem Ausziehen mit Wasser wurde sie in Salzsäure gelöst und aufs Neue mit kaustischem Kali gefällt und ausgekocht. Die salzsaure Lösung dieses Niederschlags wurde mit essigsaurem Natron versetzt und gekocht, wodurch ein hellrother, pulverförmiger, nicht voluminöser Niederschlag erhalten wurde, während in der Lösung Mangan, Kalk, Magnesia und eine Spur von Zink blieben. Nachdem dieser Niederschlag wiederum gelöst und mit Ammoniak gefällt worden war, wurde die salzsaure Lösung desselben mit einer zum Austreiben der Salzsäure gerade hinreichenden Menge von Schwefelsäure versetzt und zur Trockne verdampft. Es blieb eine weifsgelbe, krystallinische Masse. Dieselbe wurde in Alkohol von 0,86 spec. Gewicht gelöst und mit dem 6- und mehrfachen Volum Aether versetzt. Die von dem entstandenen braunen öligen Niederschlag abgegossene ätherische Lösung lieferte nach dem Verdunsten und längeren Stehen das schwefelsaure Salz des Aridiums in kleinen, warzenförmig ver-

wachsenen Krystallen. Ullgren theilt keine Analyse derselben mit.

Eine gewisse Menge von aridiumhaltigem Eisenoxyd reducirte Ullgren im Wasserstoffstrom und behandelte das so erhaltene Metall mit verdünnter Salpetersäure. Es blieb ein schwarzer magnetischer Rückstand, der sich in Salzsäure ohne Gasentwicklung löste. Mit Cyankaliumflufs der Hitze einer Schmiedeesse ausgesetzt, wurde nur ein geringer Theil reducirt, der sich bei der Behandlung mit Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung löste. Der Rückstand war nicht mehr magnetisch und löste sich ohne Gasentwicklung in Salzsäure. Derselbe ist nach Ullgren ein niederes Oxyd des Aridiums, das, ähnlich wie das Uranoxydul, den Reductionsmitteln mit Hartnäckigkeit widersteht.

Von den Reactionen, die nach Ullgren das Aridium als neues Metall characterisiren, heben wir folgende hervor:

Das Oxyd löst sich in Salzsäure ohne Chlorentwicklung und liefert nach dem Verdunsten einen nicht krystallinischen, citronengelben Rückstand.

Mit Schwefelsäure giebt es ein farbloses Salz.

Durch Schwefelwasserstoff wird das Oxyd zu einem niederen Oxyd reducirt; die Lösung des letzteren giebt auf Zusatz von Ammoniak einen anfänglich grauweifsen Niederschlag, der an der Luft unmittelbar in Braun übergeht und nicht wie beim Eisenoxydul erst grünschwarz wird.

Mit Blutlaugensalz giebt die Oxydullösung einen weifsgrünen Niederschlag, der allmälig ins Dunkelgrüne bis Bläuliche übergeht. Galläpfeltinktur giebt keinen Niederschlag; essigsaures Natron einen blafsrothen. Die Oxydlösung giebt mit Galläpfeltinctur eine tief indigblaue Färbung und auf Zusatz von essigsaurem Natron einen braunvioletten Niederschlag. Essigsaures Natron für sich giebt eine dunkel gelbbraune Färbung.

In der äufseren Löthrohrflamme ertheilt es der Boraxperle eine gelbe bis braunrothe, beim Erkalten heller werdende Farbe; in der inneren Flamme erhält man grüne, beim Erkalten an Intensität abnehmende Gläser.

Legirungen von Silber und Kupfer.

Levol *) will gefunden haben, dafs die französischen Münzen, die auf 1000 Theile 900 Silber enthalten sollen, bei Stücken derselben Mischung in ihrem Gehalt um 3,14 Thle. auf 1000 im Silbergehalt differiren. Indem er die Ursache dieser Verschiedenheit zu ermitteln suchte, kam Levol zu dem Resultat, dafs es nur *Eine* wirkliche chemische Verbindung von Silber und Kupfer gebe. Diese Verbindung entspricht nach Levol der Formel $Ag_3 Cu_4$ und enthält 718,93 Theile Silber auf 281,07 Kupfer; alle übrigen Verhältnisse geben beim Zusammenschmelzen je nach den Umständen mehr oder weniger ungleichförmige Gemische von jener Verbindung respective mit Kupfer oder Silber. Um vollkommen gleich zusammengesetzte Münzen zu erhalten schlägt Levol vor, das obige Verhältnifs zur Legirung zu wählen.

Analogie in der Form von Schwefel- und Sauerstoffverbindungen.

Einfach Schwefelsilber Ag S und Halbschwefelkupfer $Cu_2 S$ sind bekanntlich isomorph und isodimorph. Dem künstlichen regulären $Cu_2 S$ entspricht das künstliche Ag S, dem natür-

*) Journ. d. Pharm. et Chim. [3] XVII, 111.

lichen 1 und 1axigen Cu_2 S entspricht der Silberkupferglanz Cu_2 S + Ag S. Dasselbe Verhältnifs scheint nach Rammelsberg's Analysen des Weifsgültigerzes und des Fahlerzes zwischen Cu_2 S und Pb S stattzufinden, welches letztere mit dem Ag S ausgesprochene Isomorphie zeigt. G. Rose *) hat, die Existenz dieser Verhältnisse zu Grunde legend, auf eine höchst bemerkenswerthe Analogie zwischen dem Dimorphismus von Arragonit und Kalkspath und den Krystallformen des Bournonits (Cu_2 S, 2 Pb S), Sb S_3 und des Rothgültigerzes 3 Ag S, Sb S_3 aufmerksam gemacht. Während die Krystallform des Rothgültigerzes der des Kalkspaths sehr nahe kommt, steht die des Bournonits in ebenso naher Beziehung zu der des Arragonits. Rose ist nicht der Ansicht, dafs Bournonit und Arragonit einerseits und Rothgültigerz und Kalkspath andererseits als isomorph zu betrachten seyen, und stellt die erwähnten Beziehungen den entsprechenden zwischen den Krystallformen des salpetersauren Natrons und Kalis zur Seite, wonach sich folgende zwei Reihen bilden :

Kalkspathform	Arragonitform
RO, CO_2	RO, CO_2
NaO, NO_5	KO, NO_5
3 Ag S, Sb S_3	(Cu_2 S, 2 Pb S), Sb S_3.

Krystallform der rhomboëdrischen Metalle.

Die Krystallformen sämmtlicher Metalle lassen sich nach G. Rose **) aus drei Formen ableiten : dem regulären Octaëder, einem Rhomboëder von 86 bis 88° und einem Quadratoctaëder von 105° 47′. Zu den octaëdrischen Metallen gehören Gold, Silber,

*) Berichte d. Berl. Acad. 1849, 13 u. Pogg. Ann. LXXVI, 291.

**) Berichte d. Berl. Acad. 1849, 137 u. Pogg. Ann. LXXVII, 143.

Kupfer, Blei; zu den rhomboëdrischen Antimon, Arsenik, Tellur; zu den quadratoctaëdrischen bis jetzt blofs das Zinn. Das Wismuth wurde bisher bekanntlich zu den regulären Metallen gerechnet; G. Rose hat gezeigt, dafs es zu den rhomboëdrischen gehört. Wir entnehmen seiner Untersuchung, die sich auf sämmtliche rhomboëdrische Metalle erstreckt, folgendes :

Antimon. — Dasselbe hat, sowohl künstlich als natürlich, die Form des Hauptrhomboëders R, und ist in der Richtung der graden Endfläche vollkommen spaltbar, weniger nach den Endkanten. Der Endkantenwinkel wurde im Mittel von 6 Messungen zu 87° 35,3′ gefunden, wonach die Hauptaxe den Werth 1,3068 erhält.

Arsenik. — Künstlich durch Sublimation dargestellt. Die Krystalle sind tafelartige Combinationen von R mit der graden Endfläche, zuweilen noch mit $\frac{1}{2}$ r′ und haben 1 bis 3 Linien Durchmesser. Parallel der Endfläche vollkommen spaltbar. Der Endkantenwinkel betrug im Mittel von 9 Messungen 85° 4′, wonach die Hauptaxe = 1,4025.

Tellur. — Von Facebay bei Zelethna in Siebenbürgen. Combinationen des ersten sechsseitigen Prismas mit dem Hauptrhomboëder R, dem zweiten Gegenrhomboëder r und der graden Endfläche. Der Endkantenwinkel wurde im Mittel von 10 Messungen = 86° 57′ gefunden, woraus sich die Hauptaxe zu 1,3298 berechnet. Künstliche Krystalle zeigten dieselbe Grundform.

Wismuth. — Künstlich durch Schmelzen und Erkaltenlassen erhalten. Krystalle des Hauptrhomboëders R mit $\frac{1}{4}$ r Combinationen. Der Endkantenwinkel beträgt im Mittel von 5 Messungen 87° 39,7′, woraus sich das Axenverhältnifs 1,3035 berechnet. Früher hielt man diese Krystalle für Hexaëder und die Spaltungsflächen nach der graden Endfläche und dem spitzeren Rhomboëder 2 r′ für gleichbedeutende Spal-

tungsflächen nach dem regulären Octaëder. Der ausspringende Winkel der Zwillingskrystalle läfst selbst dem blofsen Auge keinen Zweifel an der rhomboëdrischen Gestalt. Zur Bestätigung der letzteren fand Rose, dafs die entsprechenden Schwefelverbindungen von Wismuth und Antimon, der Wismuth- und Antimonglanz, isomorph sind.

Osmium-Iridium besitzt nach Rose in den verschiedensten Verbindungsverhältnissen stets dieselbe Grundform. Letztere ist ein Rhomboëder von 84° 52′; Länge der Hauptaxe = 1,4105. Es findet sich in der Natur in regulären 6seitigen Tafeln mit den Flächen eines Hexagondodecaëders. Die Krystalle sind nach der Endfläche vollkommen spaltbar.

Palladium gehört wahrscheinlich ebenfalls zu den rhomboëdrischen Metallen.

Stickstoffgehalt des Roheisens und Stahls.

Die nicht unwahrscheinliche Annahme, dafs Roheisen und Stahl Stickstoff in der Form von Cyan als wesentlichen Bestandtheil enthalten möchten, erhielt bekanntlich durch die Untersuchungen von Schafhäutl, der darin an 0,532 bis 1,200 pC. gefunden haben will, eine bedeutende Stütze. Marchand *) hat diesen Gegenstand einer sehr sorgfältigen Prüfung unterworfen und ist dabei zu Resultaten gelangt, die die Angaben Schafhäutl's nicht bestätigen. Marchand hat zur Nachweisung des Stickstoffs die verschiedensten Methoden angewandt.

Erhitzt man nach der Vorschrift von Lassaigne feingepulvertes Gufseisen mit Kalium oder Natrium, so zeigt zwar

*) Journ. für pract. Chemie XLIX, 351.

der nachherige Auszug einen beträchtlichen Gehalt von gebildetem Cyanmetall. Die Bildung desselben rührt aber offenbar von dem Stickstoffgehalt der Luft, indem keine oder nur kaum nachweisbare Spuren von Cyan entstehen, wenn das Glühen statt in der Luft, in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre geschieht. Wird das Glühen in einer abgeschlossenen Atmosphäre von Stickstoff vorgenommen, so verschwindet das Gas beinahe vollständig.

Ebensowenig konnten nach den von Schafhäutl befolgten Methoden wesentliche Mengen von Stickstoff gefunden werden. 10 Grm. feinzertheiltes Gufseisen lieferten mit Kupferoxyd (nach Dumas) verbrannt 1,5 CC. Stickstoff, d. i. 0,02 pC. Diese Quantität, die möglicherweise noch aus den Fehlerquellen der Methode stammt, ist 20mal geringer, als die von Schafhäutl in den an Stickstoff ärmsten Sorten gefundenen Mengen. Marchand untersuchte hierauf den bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren bleibenden Rückstand, indem hierin nach Schafhäutl sämmtlicher Stickstoff enthalten seyn soll. Es ergab sich auf diese Weise ein Gehalt von 9 Theilen Stickstoff auf 100000 Theile Gufseisen. Den Rückstand fand Marchand im Uebrigen von folgender Zusammensetzung:

Kieselsäure	76,72
Eisenoxydul	17,96
Manganoxyd	1,96
Thonerde	0,20
Kalkerde	0,12
	97,06.

Durch Verbrennung mit Natronkalk erhielt Marchand bei Prüfung von verschiedenen Eisensorten niemals über 0,015 pC. an Stickstoff. Um für letztere Versuche den Einwand zu nehmen, dafs das entstehende Eisenoxyd das gebildete Ammoniak wieder zersetze, glühte Marchand eine gewogene Menge von reiner Harnsäure mit einer gleichen Quantität von Eisen und Natron-

kalk, wie er sie bei den obigen Versuchen angewendet. Das Resultat der Analyse zeigte, dafs die Gegenwart von Eisen von keinem nachtheiligen Einfluß auf die Bestimmung des Ammoniaks ist.

Salpetersaure Salze des Eisenoxyds, Chromoxyds und der Thonerde.

John M. Ordway *) hat mehrere der bis jetzt wenig untersuchten Verbindungen der Salpetersäure mit den Basen $M_2 O_3$ analysirt.

Neutrales salpetersaures Eisenoxyd, $Fe_2 O_3$, $3 NO_5 + 18 HO$. — Dasselbe ist sehr schwerlöslich in kalter Salpetersäure. Ordway erhielt dasselbe, diese Eigenschaft benutzend, indem er in Salpetersäure von 1,29 spec. Gew. ungefähr 10 pC. metallisches Eisen löste und die Lösung mit einem gleichen Volum Salpetersäure von 1,43 spec. Gew. versetzte. Das Salz scheidet sich bei Erkalten der Lösung in Form von schiefen rhombischen Prismen aus, die entweder farblos oder schwach lavendelblau sind, der wässerigen Lösung aber eine gelbbraune Farbe ertheilen. Er schmilzt bei 40° zu einer tiefrothen Flüssigkeit. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden
$Fe_2 O_3$	19,82	19,8
$3 NO_5$	40,10	40,1
$18 HO$	40,08	—
	100,00.	

Von basischen Salzen erhielt Ordway Verbindungen in den verschiedensten Verhältnissen : von 3 Aeq. Säure mit 2, 3, 6, 8, 12, 15, 18 und 24 Aeq. Eisenoxyd. Alle diese Verbindungen

*) Silliman's Journ. Januar 1850.

sind in Wasser löslich und liefern beim Verdunsten rothe, meist zerfliefsliche Pulver. Das Salz 12 $Fe_2 O_3$, 3 NO_5 oder 4 $Fe_2 O_3$, NO_5 enthält auf letztere Formel 9 Aeq. Wasser. Die Lösung desselben wird durch die meisten neutralen Metallsalze (Chlorammonium, Chlornatrium, schwefelsaures Natron) unter Abscheidung von Eisenoxyd zersetzt. Salpetersaure Salze besitzen diese Wirkung in geringerem Mafse.

Salpetersaure Thonerde, $Al_2 O_3$, 3 NO_5 + 18 HO. — Durch Verdunsten einer stark salpetersauren Lösung von Thonerde erhalten. Das Salz bildet schiefe rhombische Säulen. Schmelzpunkt bei 73°. Die Analyse ergab eine dem Eisenoxydsalz entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet	gefunden	
$Al_2 O_3$	13,68	13,70	—
3 NO_5	43,17	42,42	42,00
18 HO	43,25	—	—

Die Thonerde scheint dieselbe Reihe von basischen Salzen zu geben, wie das Eisenoxyd. Ordway hat dieselben nicht näher untersucht.

Salpetersaures Chromoxyd, $Cr_2 O_3$, 3 NO_5 + 18 HO. — Dasselbe krystallisirt bei warmem Wetter nur schwierig. Ordway erhielt dasselbe in Krystallen, welche ein schief-rhombisches Prisma oder Combinationen desselben zeigten. Dieselben besitzen eine purpurrothe Farbe und zeigen den den Chromoxydsalzen eigenthümlichen Dichroismus. In der Kälte sind die Lösungen blau, beim Erwärmen nehmen sie eine grüne Farbe an. Das krystallisirte Salz schmilzt bei 37° zu einer tiefgrünen Flüssigkeit. Die Analyse gab :

	berechnet	gefunden
$Cr_2 O_3$	19,13	19,00
3 NO_5	40,44	39,70
18 HO	40,43	—

Arsensaure Salze.

Kotschoubey *) hat die Verbindungen der Arsensäure mit den Alkalien und alkalischen Erden untersucht. Zur Bestimmung der Arsensäure benutzte er ein ganz gleiches Verfahren **), wie das von Raewsky zur Bestimmung der Phosphorsäure angewandte.

Die Salze 2 KO, HO, AsO_5 und 2 NaO, HO, AsO_5 wurden durch Sättigung von Arsensäure mit den entsprechenden kohlensauren Salzen erhalten. Das Natronsalz krystallisirt nach Kotschoubey mit 26 Aeq. Krystallwasser. Es widerspricht diefs den Angaben Mitscherlich's ***), der darin, wie in dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, 24 Aeq. Krystallwasser fand. 2 KO, HO, AsO ist unkrystallisirbar und zerfliefslich; es schmilzt, wie das Natronsalz, bei einer ziemlich hohen Temperatur, ohne sich zu zersetzen.

Zur Darstellung der Salze 3 KO, AsO_5 und 3 NaO, AsO_5, glüht Kotschoubey Arsensäure mit einem Ueberschufs von salpetersaurem Kali oder Natron. In Betreff der sauren Salze bestätigen die Analysen Kotschoubey's die für diese Salze von Mitscherlich gegebene Zusammensetzung. Durch Mischung der neutralen Salze erhielt er folgende Doppelsalze :

KO, NaO, HO, AsO_5 + 18 HO
NaO, AmO, HO, AsO_5 + 8 HO
KO, AmO, HO, AsO_5 + x HO.

Mitscherlich fand in dem arsensauren Kali-Natron 16 Aeq. Wasser.

Durch vorsichtiges Erhitzen der Ammoniakdoppelsalze glaubt Kotschoubey unter Entweichen von Ammoniak und Wasser

*) Bullet. de l'Acad. des Sc. de St. Pétersb. VIII, 9 und Journal für pract. Chemie XLIX, 182.

**) Siehe analytische Beiträge, diese Annalen, LXXVI.

***) Gmelin, Handbuch der Chemie II, 720.

eine der Metaphosphorsäure analoge Arsensäure erhalten zu haben. Die schnelle Umwandlung in die dreibasische Modification liefs keine genaue Untersuchung derselben zu.

Die Verbindungen der Arsensäure mit den alkalischen Erden fand Kotschoubey den von Raewsky analysirten Phosphorsäureverbindungen ganz entsprechend zusammengesetzt 2 CaO, HO, AsO_5 + 3 HO wird als krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von neutralem arsensauren Natron tropfenweis in eine Lösung von Chlorcalcium giefst. 2 CaO, HO, AsO_5, 2 HO erhält man, wenn man umgekehrt die Chlorcalciumlösung in das arsensaure Natron giefst. Das Salz 3 CaO, AsO_5 + 3 HO bildet sich, wenn die Fällung mit Zusatz von Ammoniak geschieht.

Durch Uebersättigung einer salzsauren Lösung des neutralen Kalksalzes 2 CaO, HO, AsO_5 mit Ammoniak erhielt Kotschoubey ein der arsensauren Ammoniak-Magnesia entsprechendes Salz von der Formel 2 CaO, AmO, AsO_5 + 12 HO. Durch Mischung von Chlorcalcium mit einem Ueberschufs von arsensaurem Natron will Kotschoubey ein Salz von der Formel 6 CaO, AsO_5 + 6 HO erhalten haben, das bei 120° sämmtliches Wasser abgiebt und die wasserfreie Verbindung 6 CaO, AsO_5 hinterläfst.

Durch Fällung einer heifsen Lösung von arsensaurem Natron mit Chlorstrontium und Chlorbarium wurden krystallinische Niederschläge erhalten, die bei 100° getrocknet den Formeln 2 BaO, HO, AsO_5 + 2 HO und 2 SrO, HO, AsO_5 + 3 HO entsprechende Zusammensetzung besafsen.

Durch Eintropfen von Arsensäure in essigsaure Magnesia oder durch Fällung von schwefelsaurer Magnesia mit arsensaurem Natron erhielt Kotschoubey ein Magnesiasalz von der Formel 2 MgO, HO, AsO_5 + 13 HO, das beim Waschen mit vielem Wasser Säure abgab und das basische Salz 3 MgO, AsO_5 lieferte.

Chromsaure Salze.

A. Duncan hat zwei neue Doppelsalze der Chromsäure mit Kalk und Kali beschrieben *). Er erhielt dieselben, indem er eine heifse Lösung von doppeltchromsauren Kali mit frisch gelöschtem Kalk versetzte, die klare hellgelbe Flüssigkeit mit einem Heber abzog und bei gelinder Temperatur abdampfte. Es schied sich zuerst ein orangefarbenes Salz in Krystallkrusten aus, später setzten sich schöne gelbe Krystalle eines anderen Salzes ab. Das relative Verhältnifs von beiden Salzen ist von der Temperatur abhängig; erhitzt man bis zum Kochen, so bildet sich nur orangefarbenes Salz.

Das gelbe Salz besitzt nach Duncan die Formel KO, CrO_3, CaO, CrO_3 + 2 HO. Es krystallisirt in gelben, schiefen vierseitigen Prismen; ist löslich in Wasser und unlöslich in kaltem Alkohol. Es schmilzt beim Erhitzen und behält dabei seine Löslichkeit in Wasser. Seine Zusammensetzung entspricht ganz dem von Thomson **) analysirten Doppelsalz von Kali und Magnesia (KO, CrO_3 + MgO, CrO_3 + 2 HO).

Für das orangefarbene Salz giebt Duncan nach seinen Analysen die etwas complicirte Formel:

$$\left.\begin{matrix}3\,KO\\7\,CaO\end{matrix}\right\}10\,CrO_3 + 50\,HO.$$

Es schmilzt beim Erhitzen nicht und erleidet dabei Zersetzung, in deren Folge es in Wasser zum Theil unlöslich wird.

Chromsaures Ammoniak und Doppelsalze desselben. — Darby ***) hat vor einiger Zeit eine Verbindung von Chromsäure mit Ammoniak beschrieben, für deren Zusammensetzung er die Formel $N\,H_3$, 2 CrO_3 gab. Durch diese ungewöhnliche

*) Phil. Mag. XXXVI, S. 109.

**) Phil. Trans. 1827, S. 223.

***) Diese Ann. LXV, 204.

Formel veranlafst haben Richmond und Abel die Versuche Darby's wiederholt *). Ihre Resultate haben die Angaben Darby's nicht bestätigt.

Eine concentrirte Lösung von Chromsäure wurde, nach der Angabe von Darby, in zwei gleiche Theile getheilt, der eine Theil mit Ammoniak gesättigt und das Gemisch von beiden zur Krystallisation eingedampft. Die erste Krystallisation war durch einen Gehalt von Schwefelsäure sehr verunreinigt. Die Krystalle besafsen eine braune Farbe, die beim Trocknen, so wie beim Uebergiefsen mit Wasser in eine gelbe überging; zugleich wurden die Krystalle opak.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren veränderte sich die Farbe und es wurde ein schön rothes, vollkommen luftbeständiges Salz erhalten. Dasselbe zeigte im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet folgende, der Formel $NH_4O, 2CrO_3$ entsprechende Zusammensetzung. Zur Vergleichung sind die von der Formel Darby's geforderten Zahlen beigefügt:

	berechnet		gefunden			
	$NH_3, 2CrO_3$	$NH_4O, 2CrO_3$	I.	II.	III.	IV.
Chromsäure	85,98	80,05	80,03	80,14	80,40	—
Ammoniak	14,02	13,05	13,11	12,99	13,09	13,08
Wasser	—	6,90	—	—	—	—
	100,00	100,00.				

Die Bestimmungen des Wasserstoffs (durch Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd) gaben 3,21 und 3,12 pC. Die Formel NH_3, $2CrO_3$ verlangt 2,47 pC., die Formel NH_4O, $2CrO_3$ 3,07 pC. Sämmtlichen Berechnungen ist das Aequivalent des Chroms nach den neueren Bestimmungen zu 26,3 zu Grunde gelegt worden, während Darby dasselbe zu 28,15 angenommen. Obschon die Versuche von Richmond und Abel es zweifelhaft lassen, ob eine Verbindung von der Formel

*) Quarterly Journ. of the Chem. Soc. III, 199.

Darby's existire, so beweisen sie doch, dafs das Ammoniak mit der Chromsäure ein dem sauren chromsauren Kali entsprechendes Ammoniumoxydsalz liefert.

Chromsaures Ammoniak-Quecksilberchlorid, $NH_4O, 2CrO_3, HgCl + HO$. — Darby giebt für dieses Salz die Formel $NH_3, 2CrO_3, HgCl$. Richmond und Abel erhielten das Salz nach der Vorschrift von Darby von sehr verschiedenem Aussehen, je nachdem es aus einer verdünnten oder concentrirten Lösung krystallisirte. Aus concentrirten Lösungen erhalten gleicht es im Aeufseren sehr der Verbindung von Chromsäure mit Kochsalz. Das von ihnen der Analyse unterworfene Salz stellten sie auf folgende Weise dar. Gleiche Theile der beiden Salze wurden in einer ziemlich grofsen Menge Wasser gelöst. Nach dem Erkalten schied sich eine geringe Menge Quecksilberchlorid aus, das durch Filtration entfernt wurde. Das Filtrat wurde bis zu hinreichender Concentration eingedampft, worauf sich beim Erkalten die Doppelverbindung in schönen, grofsen, sechsseitigen Prismen von glänzend rother Farbe ausschied.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgende Zahlen, denen zur Vergleichung die von der Formel Darby's verlangten beigefügt sind.

	berechnet		gefunden			
	$NH_2, 2CrO_3, HgCl;$	$NH_4O, 2CrO_3, HgCl + HO$	I.	II.	III.	IV.
Chromsäure	40,61	37,96	38,00	38,19	38,08	37,9
Quecksilber	38,94	36,39	36,49	36,36	36,20	36,40
Wasserstoff	1,17	1,82	1,87	1,83	—	—

Durch Eindampfen der Mutterlaugen erhielten Richmond und Abel ein zweites, von dem vorigen verschiedenes Salz in Form von schönen rothen Nadeln.

Die Analyse gab folgende der Formel $3(NH_4O, 2CrO_3), HgCl$ entsprechende Zahlen :

	berechnet	gefunden	
Chromsäure	59,44	59,52	59,43
Quecksilber	18,99	18,91	18,90.

Rothe Uranverbindungen.

A. Patera *) theilt Analysen von Uranoxysulfüren mit, die er durch Fällung von Uranoxydsalzen mit löslichen Schwefelmetallen erhielt.

Versetzt man eine salpeter- oder salzsaure Uranoxydlösung mit Schwefelammonium (Patera sagt nicht, in welchem Verhältnifs), so erhält man einen voluminösen braunen Niederschlag, der sich nach und nach dunkler färbt und nach 24 bis 48 Stunden eine dunkelblutrothe Farbe angenommen hat. Diese Farbenveränderung wird nach Patera nicht etwa durch eine Oxydation bewirkt, indem sich der Niederschlag durch die ganze Masse gleichförmig ändert. Die blutrothe Verbindung läfst sich ohne weitere Veränderung filtriren und auswaschen. Beim Trocknen bei 100° wird sie etwas dunkler. Mit Säuren versetzt entwickelt sie Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel. Sie ist ammoniakhaltig und enthält an 71 pC. Uran und 2,75 pC. Schwefel.

Wird die Verbindung mit Kali gekocht, so bildet sich unter Entweichen von Ammoniak die entsprechende Kaliverbindung. Ihre voluminöse Beschaffenheit geht hierbei in eine pulverige über; die Farbe bleibt dieselbe.

Patera berechnet aus seinen Analysen der Kaliverbindung die complicirte Formel: $2\,U_2\,S_3 + KS + 21\,(2\,U_2\,O_3 + KO + 3\,HO)$.

*) Journal für practische Chemie LI, 122.

	berechnet	gefunden
Uran	65,9	65,57
Kalium	10,8	10,60
Schwefel	1,4	1,44
Sauerstoff	14,8	14,89
Wasser	7,1	7,50.

Fällt man eine Uranoxydlösung mit Aetzkali und trocknet den Niederschlag bei 100°, so erhält man nach Patera eine sehr ähnlich zusammengesetzte schwefelfreie Verbindung von der Formel $(2\ U_2\ O_3 + KO) + 3\ HO$.

Durch Kochen der Ammoniakverbindung mit Chlorbarium und Chlorstrontium erhielt Patera die entsprechenden Baryt- und Strontianverbindungen. Die Analyse der Barytverbindung gab :

Uran	60,85
Schwefel	1,31
Barium	17,54
Wasser	6,59
Sauerstoff	13,81.

Versuche, das schön rothe Kalisalz als Malerfarbe anzuwenden, scheiterten an der leichten Oxydirbarkeit desselben an der Luft.

Zusammensetzung der Mennige.

Mulder *) hat verschiedene Mennigearten analysirt. Aus dem Glühverlust des getrockneten Oxydes berechnete sich für die verschiedenen Proben folgende procentische Zusammensetzung :

*) Journal für pract. Chemie L, 32.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Blei	91,0	90,7	90,7	90,8	90,8	90,7	90,4
Sauerstoff	9,0	9,3	9,3	9,2	9,2	9,3	9,6.

Die Zahlen führen im Mittel zu der Formel : $Pb_3 O_4$.

Nach Mulder sind indefs die so erhaltenen Resultate nicht richtig, indem die Mennige stets mehr oder weniger Kohlensäure enthält, deren Gewichtsverlust sich dem des Sauerstoffs hinzuaddirt. Mulder hat defshalb die Menge von Bleisuperoxyd bestimmt, die die Mennige bei Behandlung mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte giebt. Er erhielt auf diese Weise folgende Zahlen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
PbO_2	24,8	26,4	25,1	22	18,2	25,1	24,8
PbO	75,2	73,6	74,9	78	81,8	74,9	75,2.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die Mennige die Formel $Pb_4 O_5$ oder $PbO_2 + 3\ PbO$, die einen Gehalt von 26,3 pC. Bleisuperoxyd voraussetzt. Sämmtliche Mennigesorten waren aus verschiedenen Fabriken.

Ausgegeben den 8. März 1851.

ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXVI. Bandes drittes Heft.

Borsaure Salze.

Als Resultat seiner Untersuchung über die Silicate*) stellte Laurent bekanntlich für sämmtliche Verbindungen der Kieselsäure nach seiner Bezeichnungsweise die folgenden 4 Reihen auf:

$$SiO + 2\,RO$$
$$2\,SiO + 2\,RO$$
$$3\,SiO + 2\,RO$$
$$4\,SiO + 2\,RO$$

in denen die Kieselsäure in ebenso vielen verschiedenen Modificationen anzunehmen ist. Zur Durchführung seiner Ansichten war er gezwungen, eine Theilbarkeit der gewöhnlichen Atome und den Isomorphismus der Basen RO und $R_2\,O_3$ anzunehmen.

Laurent hat mit denselben Anschauungsweisen die Salze der der Kieselsäure so ähnlichen Borsäure untersucht und ist dabei zu entsprechenden Resultaten gelangt. Wir entnehmen seiner Abhandlung **) folgendes:

Die Chemiker sind über die Sättigungscapacität der Borsäure verschiedener Ansicht. Die einen betrachten den Borax, $NaO,\,B_2\,O_6$, als neutrales Salz und schreiben Ein Aeq. Säure

*) Compt. rend. de l'Ac. de Sc. XXIII, 1050 und XXIV, 94.

**) Compt. rend. des Travaux de Chim. p. L. et G. 1850, 33.

$B_2 O_6$; die anderen betrachten ihn als saures Salz und nehmen BO_3 als Ausdruck für Ein Acq. Säure.

Die Aether, die gewöhnlich dazu dienen, die Sättigungscapacität von Säuren zu bestimmen, können nach Laurent bei der Borsäure nicht entscheiden. Wir kennen die folgenden, nach seiner Ansicht verschiedenen Typen angehörenden Verbindungen :

$$B\ O_3 + 3\ (C_2\ H_3\ O)$$
$$B\ O_3 + 3\ (C_4\ H_5\ O)$$
$$B_2\ O_6 + C_2\ H_3\ O$$
$$B_2\ O_6 + C_4\ H_5\ O.$$

Die den ersten Aethern entsprechende Säure ist $BO_3 + 3\,HO$, und kann als dreibasisch betrachtet werden. Laurent nennt sie *Paraborsäure*.

Die Zusammensetzung der beiden anderen von Ebelmen analysirten Aether entspricht der des Boraxes, und müfste hiernach letzterer als der Typus der neutralen borsauren Salze betrachtet werden. Laurent bezweifelt indefs die Richtigkeit der von Ebelmen aufgestellten Formeln. In der That weichen die von Ebelmen erhaltenen Zahlen sehr bedeutend von der berechneten Zusammensetzung ab und Laurent stellt den obigen Formeln andere entgegen, die auf 2 BO_3 HO mehr enthalten :

	berechnet Ebelmen		berechnet Laurent	gefunden Ebelmen
C_2	13,0	C_2	—	—
H_3	3,2	H_4	—	—
O	8,6	O_2	—	—
2 BO_3	75,2	2 BO_3	68,6	70
C_4	22,5	C_4	20,7	19,8
H_5	4,7	H_6	5,1	4,4
O	7,5	O_2	13,9	9,1
2 BO_3	65,3	2 BO_3	60,3	56,7
	100,0		100,0	100,0.

Nach Laurent ist also das borsaure Methyloxyd und Aethyloxyd Ebelmen's respective als Methyloxydborsäure ($C_2H_3O, BO_3 + HO, BO_3$) und Aethyloxydborsäure ($C_4H_5O, BO_3 + HO, BO_3$) zu betrachten, demgemäfs die neutralen borsauren Salze auf 1 Aeq. MO 1 Aeq. BO_3 enthalten müssen.

Die Reaction der borsauren Salze kann noch weniger als die Zusammensetzung der Aether zur Erkennung der Sättigungscapacität dienen. Die Existenz der Salze NaO, BO_3 und KO, BO_3 ist indefs für Laurent ein weiterer Beweis, dafs der gewöhnliche Borax (NaO, $2BO_3$ + x aq.) ein *saures* und kein *neutrales* Salz ist, weil jene sonst als basische Salze betrachtet werden müfsten und basische Salze der Alkalien, wie er meint, nicht bekannt sind.

Aus genannten Gründen folgert Laurent, dafs das Verhältnifs von Base zu Säure für die neutralen borsauren Salze wie 1 : 1 sey. Es können nun verschiedene polymere Formeln als rationeller Ausdruck für die Constitution derselben gedacht werden. Laurent schliefst aus dem Wassergehalt der von ihm untersuchten Salze, dafs die Borsäure nach der gewöhnlichen Bezeichnungsweise eine zweibasische Säure sey und $2BO_3$, 2 HO geschrieben werden müsse. Nach der Bezeichnungsweise von Laurent und Gerhardt, in der 1 Aeq. Wasser durch H_2O ausgedrückt wird, erhält dagegen die Säure die Formel einer vierbasischen : $B_4O_6H_4$.

KO, HO, $2BO_3$ + 5 aq. — Laurent erhielt dieses Salz zufällig, als er das dem octaëdrischen Borax entsprechende Salz (KO, HO, $2BO_3$ + 4 aq.) darstellen wollte. Es krystallisirt in graden rhombischen Säulen mit basischer und brachydiagonaler Endfläche. Bei längerem Aufbewahren in einem verschlossenen Gefäfs zersetzt es sich in ein festes Salz (wahrscheinlich KO, HO, $2BO_3$ + 4 aq.) und eine Flüssigkeit.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden
Borsäure	70	41,1	41,4
Kali	47	27,4	27,3
Wasser	54	31,5	31,3
	171	100,0	100,0.

$\frac{1}{3}$ KO, $\frac{1}{3}$ HO, 2 BO_3 + 4 aq. — Laurent hat dieses Salz früher analysirt und ihm die Formel KO, 3 BO_3 + 8 aq. beigelegt, die er nun in die obige umändert. Das Salz krystallisirt in rectangulären Prismen mit brachy- und makrodiagonalem Doma.

$\frac{1}{13}$ KO, $\frac{12}{13}$ HO, 2 BO_3 + 3 aq. — Die Krystalle dieses Salzes bilden Octaëder des klinorhombischen Systems. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren gab es folgende Zahlen:

	berechnet		gefunden		
Borsäure	840	57,46	—	—	—
Kali	235	16,07	15,8	15,9	16,4
Wasser	387	26,47	26,6	—	—
	1462	100,00.			

Das Salz verliert beim Glühen sein Wasser sehr schwierig; es wurde defshalb zur Bestimmung desselben eine gewogene Menge reinen Kalkspaths zugesetzt und dessen Kohlensäure in Abzug gebracht. — Dieses Zurückhalten von Wasser in starker Glühhitze ist sehr bemerkenswerth. Laurent überzeugte sich von der Richtigkeit dieser Thatsache noch dadurch, dafs er zu dem geschmolzenen, ruhig fliefsenden Boraxglas metallisches Eisen setzte. Es entwickelte sich augenblicklich eine Menge Wasserstoffgas, das mit schön grüner Flamme brannte und wahrscheinlich einen Borwasserstoff beigemengt enthielt.

AmO, HO, 2 BO_3 + 3 aq. — Man erhält dieses Salz aus einer Auflösung von Borsäure in überschüssigem Ammoniak in Krystallen des quadratischen Systems, die, in Berührung mit der Luft, sehr bald verwittern.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden		
			Gmelin	Soubeiran	Laurent
Borsäure . . .	70	53,1	51,0	50,0	52,0
Ammoniak (NH_3)	17	12,8	12,5	13,5	12,6
Wasser	45	34,1	36,5	36,5	35,4
	132	100,0	100,0	100,0	100,0.

$\frac{5}{12}$ AmO, $\frac{12}{12}$ HO, 2 BO_3 + 3 aq. — Aus einer Mischung von Ammoniak und überschüssiger Borsäure erhalten. Das Salz ist mit dem oben beschriebenen entsprechenden Kalisalz isomorph. Gmelin, der das Salz früher analysirte, gab demselben die Formel N H_3, 4 BO_3 + 7 aq., die aber weder mit seinen eignen, noch mit Laurent's Analysen übereinstimmt, wie die folgende Zusammenstellung zeigt :

	Gmelin		Laurent			
	berechnet	gefunden	berechnet		gefunden	
Borsäure	63,5	—	61,9	—	—	—
Ammoniak	7,8	5,9	6,3	6,0	—	—
Wasser	28,7	30,7	31,8	31,0	30,8	31,1
	100,0		100,0.			

Die Analyse Arfvedson's *) (BO_3 = 64,0, NH_3 = 7,9, HO = 28,1 pC.), die mit der von Gmelin angenommenen Formel sehr gut stimmt, läfst Laurent unerwähnt.

Das Salz hält beim Glühen eine gewisse Menge von Ammoniak mit grofser Energie zurück, und wurde zur Bestimmung des letzteren mit Bleioxyd geschmolzen.

Laurent erhielt bei Einer Bereitung ein Salz in regulären Octaëdern, das bei dem Glühen einen Gewichtsverlust von 37,7 pC. gab, und wahrscheinlich das von Arfvedson analysirte Salz NH_3, 2 BO_3 + 5 aq. ist :

*) Gmelin, Handbuch der Chemie Bd. 1, S. 847.

Arfvedson

2 BO_3	63,3	
NH_3	12,9	36,7
5 aq.	23,8	
	100,0.	

Laurent giebt demselben die Formel $\frac{1}{2}$ AmO, $\frac{1}{2}$ HO, 2 BO_3 + 1 aq.

	berechnet		gefunden
Borsäure	63,3		—
Ammoniak	12,4	36,7	37,7
Wasser	24,3		
	100,0.		

Laurent hat vergebens versucht, eine dem Sulfammon entsprechende Borsäureverbindung darzustellen. Löst man trockne Borsäure in absolutem Alkohol und leitet einen Strom Ammoniakgas hindurch, so schlägt sich nach einiger Zeit ein weifses krystallinisches Pulver nieder, das in absolutem Alkohol ziemlich löslich ist und aus der concentrirten Auflösung durch einige Tropfen Wasser gefällt wird. Zusatz von mehr Wasser löst diesen Niederschlag wieder auf. Dieser Niederschlag ist indefs nichts anderes, als das oben beschriebene $\frac{5}{12}$ basische Salz.

$\frac{5}{12}$ NaO, $1\frac{1}{2}$ HO, 2 BO_3 + 3 aq. — Laurent erhielt dasselbe, indem er gewöhnlichen Borax (NaO, HO, 2 BO_3 + 9 aq. nach seiner Bezeichnungsweise) mit Borsäure versetzte und mehrere Mal umkrystallisirte. Es bildet kleine, zu rundlichen Massen gruppirte Krystalle. Es verliert beim Glühen, wie das saure Kalisalz, sein Wasser sehr schwierig und wurde mit denselben Vorsichtsmafsregeln, wie jenes, analysirt.

	berechnet		gefunden
Borsäure	840	56,3	56,5
Natron	155	10,5	10,5
Wasser	495	33,2	33,0
	1490	100,0	100,0.

P. Bolley erhielt durch Behandlung von Borax mit Salmiak ein Salz, dem er die Formel NaO 4 BO_3 + aq. beilegt.

(Diese Annalen LXVIII, 122.) Laurent hält dasselbe für identisch mit seinem Salz.

Auch der gewöhnliche Borax scheint beim Glühen etwas Wasser zurückzuhalten. Laurent glaubt, dafs Berzelius aus diesem Grunde bei der Bestimmung des Glühverlusts vom Borax, aus dem er das Atomgewicht des Bors ableitete, etwas zu wenig gefunden habe. Berzelius fand 47,1 pC.; Laurent erhielt durch Glühen mit Kalkspath 47,15 bis 47,2 pC. Wasser.

2 BaO, 2 BO_3 + 20 aq. — Vermischt man ein borsaures Salz mit einem Barytsalz, so erhält man Verbindungen von sehr verschiedener Zusammensetzung, je nach dem Verhältnifs der angewandten Salze und der Temperatur, bei welcher die Fällung geschah. Obiges Salz erhält man als weifsen, flokkigen Niederschlag, wenn man eine warme Lösung des Salzes $\frac{5}{12}$ NaO, $\frac{11}{12}$ HO, 2 BO_3 + 3 aq. in eine warme Lösung von salpetersaurem Baryt giefst.

Die Analyse gab:

	berechnet		gefunden
Borsäure	70	17,4	16,8
Baryt	154	38,1	38,0
Wasser	180	44,5	45,2
	404	100,0	100,0.

$\frac{1}{3}$ BaO, $\frac{1}{3}$ HO, 2 BO_3 + 10 aq. — Dasselbe wurde durch Fällung von $\frac{1}{3}$ basischem borsauren Natron mit Chlorbarium erhalten, unter Umständen, die Laurent nicht anzugeben weifs:

	berechnet		gefunden
Borsäure	140	26,2	25,6
Baryt	228	40,9	39,7
Wasser	189	33,9	34,7
	557	100,0	100,0.

BaO, HO, 2 BO_3 + 4 aq. — Man erhält dieses Salz als weifsen flockigen Niederschlag, indem man zu einem Ueberschufs von einer ammoniakalischen Boraxlösung tropfenweise salpetersauren Baryt setzt.

	berechnet		gefunden
Borsäure	70	36,5	34,5
Baryt	76	40,0	41,0
Wasser	45	23,5	23,5
	191	100,0	100,0.

$\frac{1}{2}$ BaO, $\frac{1}{2}$ HO, 2 BO_3 + 9 aq. — Durch tropfenweisen Zusatz einer warmen Lösung von salpetersaurem Baryt zu einem Ueberschufs von $\frac{5}{12}$ basischem Natronsalz erhalten. Schweres krystallinisches Pulver.

	berechnet		gefunden
Borsäure	280	31,9	32,7
Baryt	228	26,0	25,5
Wasser	369	42,1	41,8.

SrO, HO, 2 BO_3 + 3 aq. — Durch Mischung von heifsen Lösungen von Borax und Chlorstrontium und Trocknen bei 100° erhalten. Das Salz verliert bei 280° sämmtliches Krystallwasser und besitzt dann die Formel SrO, HO, 2 BO_3.

	berechnet		gefunden	
			bei 100°	bei 280°
Borsäure	70	44,2	43,4	43,4
Strontian	52	32,9	32,9	32,9
Wasser, basisches	9	5,7	23,7	5,7
Krystallwasser	27	17,2		—
	158	100,0	100,0.	

$\frac{1}{2}$ SrO, $\frac{1}{2}$ HO, 2 BO_3 + 2 aq. — Man erhält dasselbe durch Kochen des vorhergehenden Salzes mit freier Borsäure. Das Salz scheidet sich beim Abdampfen der Lösung als ein weifses Pulver aus :

	berechnet		gefunden
Borsäure	140	—	—
Strontian	52	21,6	22,0
Wasser	63	24,2	22,5.

$\frac{1}{2}$ CaO, $\frac{1}{2}$ HO, 2 BO_3 + 5 aq. — Durch Kochen von Kalkmilch mit überschüssiger Borsäure erhalten. Weifses Pulver.

	berechnet		gefunden
Borsäure	140	56,2	57,3
Kalk	28	11,2	10,7
Wasser	81	32,6	32,0
	249	100,0	100,0.

2 MgO, 2 BO_3 + 8 aq. — Durch Zusatz einer heifsen Lösung von Borax zu einer heifsen Lösung von salpetersaurer Magnesia erhalten.

	berechnet		gefunden
Borsäure	70	38,5	39,6
Magnesia	40	22,0	21,4
Wasser	72	39,5	39,0
	182	100,0	100,0.

½ MgO, ½ HO, 2 BO_3 + 4 aq. — Kohlensaure Magnesia wurde in überschüssiger Borsäure gelöst und die Lösung allmälig abgedampft. Es entstand nach und nach ein Absatz, der fractionirt aufgesammelt wurde. Der erste Absatz war reine Borsäure, der zweite ein Gemisch von Borsäure und Salz, der dritte und vierte gaben folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden	
			III.	IV.
Borsäure	140	54,0	53,6	54,0
Magnesia	20	7,7	7,4	7,4
Wasser	99	38,3	39,0	38,6.

Rammelsberg erhielt auf ganz gleiche Weise zwei Salze, denen er die folgenden Formeln beilegt :

3 BO_3 + MgO + 8 aq. und

6 BO_3 + MgO + 18 aq.

Die erste Formel übersetzt Laurent nach seiner Betrachtungsweise in ½ MgO, ½ HO, 2 BO_3 + 4 aq.; die zweite ist unzurückführbar und zwingt ihn statt 18, 17 aq. anzunehmen. Nach dieser Veränderung lie[illegible] sie die Formel ½ MgO, ½ HO, 2 BO_3 + 4 aq. Dieselbe verlangt 40,06 pC. HO; der Versuch

gab 40,2 pC. Indefs bezweifelt Laurent, dafs das letztere Salz Rammelsberg's ein reines Salz gewesen sey.

$\frac{3}{4}$ MgO, $\frac{1}{4}$ AmO, HO, 2 BO_3 + 6 aq. — Laurent berechnet diese Formel aus den Resultaten einer von Rammelsberg gemachten Analyse :

	berechnet		gefunden (R.)	
Borsäure	280	45,6	—	—
Magnesia	60	2,7	2,7	—
Ammoniak	37	9,7	8	9
Wasser	261	42,0	43	45.

MgO, $\frac{1}{4}$ NaO, $\frac{1}{4}$ HO, 2 BO_3 + 12 aq. — Wurde ebenfalls von Rammelsberg untersucht, der ihm die Formel 2 MgO, NaO, 5 BO_3 + 30 aq. gab. Laurent findet Rammelsberg's Resultate ebenso gut mit seiner Formel stimmend :

	berechnet		gefunden (R.)
	R.	L.	
Borsäure	33,8	32,4	34,4
Magnesia	7,7	9,1	8,4
Natron	6,0	7,2	6,1
Wasser	52,5	51,3	51,1
	100,0	100,0	100,0.

2 MgO, 2 BO_3. — Laurent legt diese Formel dem Boracit bei, der nach verschiedenen Chemikern 30,3, 30,7, — 33 und 36,3 pC. Magnesia enthält. Die Berechnung verlangt 36,36 pC. Magnesia.

$\frac{1}{3}$ MgO, $\frac{1}{3}$ CaO, $\frac{1}{3}$ HO, 2 BO_3 + 3 aq. Laurent schlägt diese Formel für den Hydroboracit vor und stützt sich auf die Analysen von Hefs :

	berechnet		gefunden (H.)	
Borsäure	210	51,8	49,2	50
Kalk	56	13,8	13,7	13,3
Magnesia	40	9,8	10,7	10,4
Wasser	99	24,4	26,3	26,3
	405	100,0.		

$2\,CuO, 2\,BO_3 + 2\,CuO, \frac{1}{2}\,HO + 3$ aq. — Durch Fällung von einer heifsen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Borax erhalten. Grüner Niederschlag, der, bei 100° getrocknet, folgende Zahlen gab :

	berechnet		gefunden
Borsäure	70	25,5	25,6
Kupferoxyd	160	58,2	58,4
Wasser	45	16,3	16,0
	275	100,0	100,0.

Verhalten des Borax zu Säuren.

Die Abhängigkeit der Affinität von äufseren Momenten, namentlich von der Temperatur, tritt in besonders auffallendem Grade bei der Borsäure hervor. Während dieselbe in ihren Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur nur mit äufserst geringer Verwandtschaft gebunden ist, vermag sie beim Glühen bekanntlich die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben. E. Schweizer *) hat diesen Wechsel der Verwandtschaft bei der Borsäure einem genaueren Studium unterworfen.

Denkt man sich die Borsäure bei einer gewissen Temperatur mit einer Reihe verschieden starker Säuren in Wechselwirkung gebracht, so wird natürlich der Punkt, bei welchem sich das Affinitätsverhältnifs umkehrt, um so weiter entfernt liegen, je gröfser die Verschiedenheit in der Stärke von jenen Säuren und der Borsäure ist. Aus diesem Gesichtspunkt hat Schweizer das Verhalten zu solchen Säuren studirt, die ihr an Affinität sehr nahe kommen.

*) Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft zu Zürich 1850, 1 und pharmaceutisches Centralblatt 1850, 369.

Kohlensäure und Borax. Schmilzt man Borax mit kohlensaurem Natron zusammen, so wird unter Bildung von einfach borsaurem Natron die Kohlensäure ausgetrieben. Diese Zersetzung findet schon statt, wenn eine Lösung von Borax mit kohlensaurem Natron gekocht wird, während andererseits sowohl die Krystalle, als eine Lösung von einfach-borsaurem Natron an der Luft durch Anziehen von Kohlensäure in Borax und einfach-kohlensaures Natron verwandelt werden. Leitet man nach Schweizer durch eine in der Kälte gesättigte Boraxlösung Kohlensäuregas, so wird eine beträchtliche Menge desselben absorbirt und die Boraxlösung nimmt eine schwach saure Reaction an. Wird dieselbe abgedampft, so entwickelt sich bei einer gewissen Concentration Kohlensäure in reichlicher Menge und es bleibt reiner Borax zurück. Schweizer hat die Menge der auf diese Weise absorbirten Kohlensäure bestimmt und gefunden, dafs dieselbe grade hinreicht, um mit dem in dem Borax vorhandenen Natron einfach-kohlensaures Natron zu bilden. Der krystallisirte Borax verlangt der Rechnung nach 11,40 pC. Kohlensäure; Schweizer fand 10,90 pC. Eine mit Kohlensäuregas gesättigte Boraxlösung giebt auf Zusatz von Weingeist selbst nach längerer Zeit keinen Borax, während die verdünntesten Lösungen von reinem Borax sogleich eine Fällung geben, ein Beweis, dafs in der mit Kohlensäure gesättigten Lösung kein Borax enthalten ist.

Schwefelwasserstoff und Borax. — Schwefelwasserstoff wird von einer wässerigen Boraxlösung in grofser Menge aufgenommen. Beim Eindampfen entweicht derselbe und die eingedampfte Lösung liefert reinen Borax. Versetzt man eine in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigte Boraxlösung mit Weingeist, so scheiden sich nur Spuren von Borax aus. Auf Zusatz von Aether theilt sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, von denen die untere gelbliche eine wässerige Lösung von Schwefelnatrium ist, während die obere weingeist-ätherische

beim Verdunsten Krystalle von reiner Borsäure liefert. Der Schwefelwasserstoff treibt demnach die Borsäure aus ihren Verbindungen aus. Schweizer schliefst aus diesem Verhalten, dafs auch die Zersetzung des Borax durch die Kohlensäure eine ähnliche sey, ohne directe Beweise beizubringen, und hält die mögliche Bildung von vierfach borsaurem und doppeltkohlensaurem Natron für unwahrscheinlich. — Der Borax erleidet nach Schweizer beim Auflösen in Wasser offenbar eine Zersetzung. Barreswil hat bereits auf das Verhalten des Chlors gegen Boraxlösung, das von derselben ganz wie von einer verdünnten Alkalilösung aufgenommen wird, die Ansicht gegründet, dafs der Borax bei seiner Lösung in Wasser zum Theil in ein Salz mit der doppelten Menge Basis und freie Säure zerlegt werde. Schweizer hält es nach den vorhergehenden Versuchen für wahrscheinlich, dafs diese Zersetzung nicht nur theilweise, sondern vollständig vor sich gehe, und dafs das so gebildete neutrale Salz nachher durch die schwächsten Säuren wiederum zerlegt werde. Die Beobachtung Rose's, dafs sehr verdünnte Lösungen von Borax mit salpetersaurem Silberoxyd reines Silberoxyd geben, scheint zu beweisen, dafs die Zersetzung des Borax durch Wasser noch weiter geht.

Gallertartige, durch Zersetzung von Fluorkiesel mittelst Wasser erhaltene Kieselsäure vermag die Borsäure aus einer Lösung von Borax nicht auszuscheiden. Die Kieselsäure steht demnach der Borsäure in ihrer Verwandtschaft zu den Basen nach.

Versetzt man eine Lösung von Borax mit überschüssiger Salzsäure und verdampft zur Trockne, so bleibt im Rückstande das Natron vollständig als Chlornatrium und die Borsäure im freien Zustande zurück. Dieses Verhalten benutzte Schweizer zur Analyse des Borax, indem er die mit Salzsäure versetzte Lösung desselben im Wasserbade eindampfte und nach vollkommener Vertreibung der überschüssigen Salzsäure die Menge des Chlors durch Fällung mittelst salpetersaurem Silberoxyd bestimmte. Aus dem gefundenen Chlor berechnet sich die Menge

von Natron. Eine Analyse von sorgfältig gereinigtem Borax gab, auf diese Weise ausgeführt, folgende Resultate :

	berechnet	gefunden Schweizer	gefunden Berzelius
Natron	16,35	16,29	16,31
Borsäure	36,48	36,66	36,59
Wasser	47,17	47,05	47,10.

Borax und arsenige Säure. — Digerirt man eine gesättigte Lösung von Borax mit gepulverter arseniger Säure, so wird eine bedeutende Menge der letzteren aufgenommen, ohne dafs eine Ausscheidung von Borsäure erfolgte. Dampft man die so erhaltene Lösung ein, so krystallisirt nach und nach gewöhnlicher Borax heraus, während in Lösung eine nur schwierig rein zu erhaltene, sehr leicht lösliche Verbindung von Borsäure und arseniger Säure mit Natron bleibt. Dieselbe liefert beim vollständigen Eindampfen eine feste, spröde, durchsichtige Masse von gummiartigem Aussehen und schwach gelblicher Farbe. In Weingeist ist dieselbe beinahe unlöslich, während sie mit der geringsten Menge Wasser zu einem Syrup zerfliefst. An der Luft wird sie, wahrscheinlich durch Aufnahme von Kohlensäure, nach und nach trüb. Beim Erhitzen sublimirt arsenige Säure und Arsenik, während arsensaures Natron im Rückstand bleibt. Die syrupdicke Lösung erstarrt im Schnee zu einer weifsen, strahlig krystallinischen Masse, die aber, aus dem Schnee genommen, sogleich wieder flüssig wird.

Die Analyse, bei welcher das Wasser aus dem Verlust bestimmt wurde, gab für das im luftleeren Raum getrocknete Salz folgende Zusammensetzung :

	Aeq.	berechnet	gefunden
$As\,O_3$	5	55,79	55,55
BO_3	6	23,53	20,55
NaO	3	10,55	10,50
HO	10	10,13	13,40
		100,00	100,00.

Die Verbindung enthält demnach auf 3 Aeq. Borax 5 Aeq. arsenige Säure. Schweizer giebt derselben die Formel $NaO, AsO_3 + 2 (NaO, 2 BO_3) + 2 (Bo\ O_3, 2\ As\ O_3) + 10\ HO$, nach welcher sie neben arsenigsaurem und borsaurem Natron eine Verbindung von arseniger Säure mit Borsäure enthält.

Organische Säuren und Borax. — Versetzt man eine Auflösung von Borax in der Wärme mit Benzoësäure, so werden bedeutende Quantitäten derselben aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet sich durch Eindampfen anfangs freie Borsäure, später auch freie Benzoësäure in Krystallen ab und es bleibt zuletzt ein Salz, das beim Eindampfen eine weifse, seidenartige Masse liefert, die sich mit grofser Leichtigkeit sowohl in Wasser, als Weingeist löst.

Nach Schweizer wird hier zuerst sämmtliche Borsäure durch die Benzoësäure in Freiheit gesetzt, während beim Concentriren umgekehrt Benzoësäure zum Theil durch die Borsäure wieder ausgeschieden wird.

Gerbsäure und Gallussäure zeigen ein ähnliches Verhalten, wie die arsenige Säure. Die Verbindung der Gallussäure stellt im trocknen Zustande eine gummiartige Masse, die der Gerbsäure ein gelbes Pulver dar. Letzteres besitzt den adstringirenden Geschmack der Gerbsäure nicht mehr und giebt auf Zusatz einer Säure eine gallertartige Masse, die mit der von Berzelius beobachteten Verbindung von Gerbsäure und Borsäure in ihren Eigenschaften übereinstimmt.

Margarinsäure, Stearinsäure und Oelsäure werden von einer Boraxlösung in bedeutender Menge aufgenommen. Auch Colophonium löst sich beträchtlich darin.

Bekanntlich existirt der Borax in zwei verschiedenen Krystallformen mit 5 und 10 Aeq. Wasser. Nach Schweizer erhält man den Borax in amorpher Gestalt mit 4 Aeq. Wasser, wenn man eine Lösung von Borax im Wasserbade bei 100° zur Trockne verdampft. Ist die Temperatur beim Abdampfen

niedriger als 90°, so erhält man krystallisirten Borax. Die Wasserbestimmung des amorphen Salzes gab folgende Zahlen:

	berechnet		gefunden
NaO, 2 BO_3	100,8	73,68	73,40
4 HO	36,0	26,32	26,60
	136,8	100,00	100,00.

Molybdänsaure Salze.

N. J. Berlin *) theilt zur Vervollständigung der ausführlichen Arbeit von Svanberg und Struve **) einige Analysen von molybdänsauren Salzen mit.

Dreifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd. — Berlin erhielt dasselbe, unter Umständen, die er nicht genau angeben kann, durch Zersetzung des von Svanberg und Struve beschriebenen Doppelsalzes von zweifach- und dreifach-molybdänsaurem Ammoniumoxyd mit Wasser. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heifsem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten als eine körnige Krystallkruste ab.

Eine unbestimmte Menge des Salzes zeigte bei der Analyse folgendes relative Verhältnifs von Säure und Base:

	berechnet	gefunden
1 AmO	12,06	11,01
3 MO_3	88,93	88,99.

Krystallwasser wurde nicht bestimmt.

Vierfach-molybdänsaures Ammoniumoxyd. — Dasselbe krystallisirt aus der Auflösung des Salzes AmO, 2 MO_3 + AmO, 3 MO_3 + 3 HO auf allmäligen Zusatz von Salpetersäure. Die

*) Journ. für pract. Chemie XLIX, 444.

**) Diese Annalen LXVIII, 293.

Flüssigkeit erstarrt zu einer Masse feiner Krystallnadeln, die durch Waschen mit kaltem Wasser gereinigt werden können. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz zeigte einen Gehalt von 86,53 bis 86,55 pC. Molybdänsäure. Die Formel $AmO, 4\,MO_3 + 2\,HO$ verlangt 86,43 pC.

Molybdänsaures Molybdänoxyd. — Berlin erhielt dasselbe, indem er das gewöhnliche Ammoniumoxydsalz mit dem doppelten Gewicht Molybdänsäure in einem verschlossenen Tiegel bis zum Schmelzen der Masse erhitzte und die überschüssige Molybdänsäure mit Ammoniak auslaugte. So erhalten bildet es ein metallisch glänzendes, zwischen braungelb und violett gefärbtes Pulver. Es wird von Salpetersäure leicht oxydirt, von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure dagegen nicht angegriffen. Die Analyse gab:

	berechnet	gefunden
3 M	68,35	68,30
8 O	31,65	31,69.

Berlin hat durch die Analyse des Salzes $AmO, 2\,MO_3 + AmO, 3\,MO_3 + 3\,HO$ das Aequivalentgewicht des Molybdäns zu controliren gesucht. Das Salz erleidet über Schwefelsäure keinen Verlust und läfst sich sehr genau abwiegen. Die Bestimmung geschah durch wiederholtes Tränken und Glühen des Salzes mit Salpetersäure, bis constantes Gewicht erhalten wurde. Berlin's Bestimmungen gaben folgende Resultate ($N = 175$, $H = 12{,}5$):

1)	81,598 pC. MO_3, entsprechend dem Aeq.-Gewicht	875,75
2)	81,612 „ „ „ „ „ „	876,57
3)	81,558 „ „ „ „ „ „	873,42
4)	81,555 „ „ „ „ „ „	873,25
	Mittel	874,75.

Hiernach ist das Aequivalentgewicht des Molybdäns 574,75.

Svanberg und Struve fanden . . . . . 575,83.

Constitution des Wolframminerals.

Bekanntlich herrschen über die Constitution des Wolframminerals zwei verschiedene Ansichten. Nach Berzelius und Ebelmen, durch dessen Analysen zuerst festgestellt wurde, dafs die procentische Zusammensetzung der Formel RO, WO_3 entspreche, ist der Wolfram eine neutrale Verbindung von Wolframsäure mit den Oxydulen des Eisens und Mangans. Marguerite dagegen glaubte ihn nach seinen Versuchen als eine Verbindung des blauen Oxyds W_2O_5 mit den Oxyden R_2O_3 jener Metalle betrachten zu müssen. Seine Formel R_2O_3, W_2O_5 entspricht derselben procentischen Zusammensetzung, welche die von Ebelmen aufgestellte verlangt. R. Schneider *) theilt neben mehreren Analysen von Wolfram von verschiedenen Fundorten Versuche mit, welche die rationelle Formel RO, WO_3 zu bestätigen scheinen. Die Analyse geschah durch Behandlung des Minerals mit Salpetersäure und Ausziehen der Wolframsäure aus dem Rückstand mit Ammoniak. Unzersetztes Mineral und geringe Mengen von Quarz wurden in Abzug gebracht.

Schneider erhielt folgende Zahlen :

I. ist Wolfram von Zinnwald,
II. von der Grube Glasebach bei Strafsberg im Harz,
III. „ „ „ Pfaffenberg bei Neudorf im Harz,
IV. „ „ „ Meiseberg bei Neudorf.

	I.	II.	III.	IV.		
Wolframsäure	76,01	76,04	76,21	76,18	76,30	76,27
Eisenoxydul	9,81	19,61	18,54	20,31	20,12	20,38
Manganoxydul	13,00	4,98	5,23	?	4,12	3,80
Kalkerde	1,19	0,28	0,40	0,27	0,38	0,20
Magnesia	—	Spur	0,36	0,08	0,16	0,07
	100,91	100,92	100,74		101,08	100,72.

*) Journal für pract. Chemie XLIX, 321.

Schneider berechnet hieraus folgende Formeln:

I. $2\,(FeO, WO_3) + 3\,(MnO, WO_3)$
II. $4\,(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$
III. $4\,(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$
IV. $5\,(FeO, WO_3) + MnO, WO_3$.

Marguerite will beobachtet haben, dafs das in der Kälte durch Salzsäure ausgezogene Wolframmineral durch Behandlung mit Ammoniak die blaue Farbe des Wolframoxyds liefere, sowie, dafs frischgefälltes Wolframoxyd und Eisenoxyd sich bei Gegenwart von Salzsäure zu Wolframsäure und Eisenoxydul umsetzen, und stützt hierauf seine Ansicht von der Constitution des Minerals. Schneider stellt diesen beiden Angaben Marguerite's folgende Versuche entgegen:

Behandelt man das feingepulverte Mineral in einer Kohlensäureatmosphäre mit concentrirter Salzsäure, so erhält man, sowohl in der Kälte als in der Wärme, unter Abscheidung von gelber *Wolframsäure*, eine Lösung von *Eisenoxydulsalz*. Durch Schmelzen des Minerals mit kohlensaurem Kali bei Luftabschlufs erhält man *wolframsaures Natron*.

Die von Marguerite angegebene Umsetzung konnte bei Anwendung von Eisenoxyd und einem durch Glühen von Wolframsäure im Wasserstoffstrome erhaltenen Wolframoxyd nicht wahrgenommen werden.

Reducirende Wirkung der Kohle.

Schönbein *) will gefunden haben, dafs die Kohle die Fähigkeit besitze, höhere Metalloxyde in ihren Lösungen zu niederen zu reduciren.

*) Pogg. Ann. LXXVIII, 315.

Schüttelt man nach Schönbein eine Lösung von Eisenchlorid mit Kohlenpulver, Koakspulver oder geglühtem Kienrufs, so wird das Chlorid bei gehöriger Menge von Kohle vollkommen zu Chlorür reducirt. Kaliumeisencyanid giebt beim Schütteln mit Kohlenpulver Blutlaugensalz. Quecksilberchloridlösung wird bei hinlänglicher Behandlung geschmacklos, indem das Chlorid zu Chlorür reducirt wird. Ebenso liefert salpetersaures Quecksilberoxyd schon in der Kälte bedeutende Mengen von Oxydulsalz.

Esprit*) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs diese von Schönbein beobachteten auffallenden reducirenden Wirkungen der Kohle vielleicht zum Theil den in derselben enthaltenen Verunreinigungen von Schwefelmetallen und Metallen zuzuschreiben seyen.

Durch Behandlung von Quecksilberchlorid mit *reiner* Kohle konnte Esprit keine Reduction zu Quecksilberchlorür beobachten. Er fand zwar die Beobachtung Schönbein's vollkommen bestätigt, dafs durch Behandlung einer Lösung von 1 Grm. Chorid in 100 Grm. Wasser mit 20 Grm. gereinigter Thierkohle der Lösung sämmtliches Quecksilber entzogen wird, zeigte indefs, dafs dasselbe in der Kohle in unveränderter Form als Quecksilberchlorid enthalten sey, indem es daraus durch eine Mischung von Alkohol und Aether als solches ausgezogen werden kann. Esprit hält die Wirkung der Kohle weder für eine reducirende, noch durch die blofse Porosität verursachte, sondern schreibt dieselbe einer specifischen Attraction der Kohle zu.

---

*) Journal de chimie médicale, Septembre 1850.

c. Organische Verbindungen.

Oxalsaures Natron-Kali.

Durch Sättigung einer kochenden Lösung von saurem oxalsaurem Kali mit kohlensaurem Natron erhält man nach Rammelsberg *) einen krystallinischen Niederschlag von neutralem oxalsauren Natron, dem nur Spuren von Kalisalz beigemengt sind. Die Analyse zeigte, dafs es das von Bérard und Graham untersuchte wasserfreie Salz $NaO, C_2 O_3$ sey:

	berechnet	gefunden	
Oxalsäure	53,56	—	53,38
Natron	46,44	45,48	—
Kali	—	46,12 0,47	—

Rammelsberg vermuthet hiernach, dafs ein Doppelsalz von oxalsaurem Natron-Kali nicht existire. In dem Laboratorium zu Giefsen sind ebenfalls vergebliche Versuche gemacht worden, ein solches Salz zu erhalten. Sowohl in der Wärme, als in der Kälte krystallisirten die beiden durch ihre Löslichkeit so sehr verschiedenen Salze getrennt.

Verbindungen von Ferrocyannickel mit Ammoniak.

A. Reynoso **) beschreibt verschiedene Verbindungen von Ferrocyannickel mit Ammoniak.

Uebergiefst man frisch gefälltes Ferrocyannickel mit Ammoniak, so erhält man eine Lösung, aus der sich sehr bald

*) Pogg. Ann. LXXIX, 562.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. XVII, 37.

eine Menge feiner violetter Nadeln ausscheiden. Zur Analyse mufste die Verbindung in einem Strom von trocknem Ammoniakgas getrocknet werden, da sie im feuchten Zustand an der Luft Ammoniak verliert. Einmal trocken ist sie von gröfserer Beständigkeit. Beim Sieden mit Wasser verliert sie sämmtliches Ammoniak und liefert reines Ferrocyannickel. Reynoso giebt für die Verbindung die Formel 2 Ni Cy, Fe Cy, 5 NH_3 + 4 HO. Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man eine ammoniakalische Nickellösung mit Ferrocyankalium versetzt.

2 Ni Cy, Fe Cy, 2 NH_3, HO erhält man nach Reynoso als hellgrünen Niederschlag, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak mit Ferrocyankalium versetzt.

3 Ni Cy, Fe_2 Cy_3, 2 NH_3, HO entsteht durch Fällung von salpetersaurem Nickeloxydul-Ammoniak mit Ferridcyankalium. Der schön gelbe Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak.

Verhalten des Kohlenoxydgases zu Kupferoxydullösungen.

F. Leblanc *) hat gefunden, dafs Kupferoxydullösungen ein auffallendes Absorptionsvermögen gegen Kohlenoxydgas besitzen.

Leitet man einen Strom von Kohlenoxydgas in eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure, so wird das Gas in bedeutender Menge absorbirt, mit einer ähnlichen Schnelligkeit, wie Kohlensäure von Kali absorbirt wird. Ebenso verhält sich eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür.

---

*) Compt. rend. de l'Ac. des Sc. XXX, 483.

Eine mit Kohlenoxydgas gesättigte Lösung von salzsaurem Kupferoxydul kann mit Wasser verdünnt werden, ohne dafs das Kupferchlorür gefällt wird. Leblanc stellt diese Absorption des Kohlenoxydgases der des Stickoxydgases durch Eisenvitriol zur Seite, und glaubt, dafs sie nach Aequivalenten vor sich gehe. Nach approximativen Bestimmungen kommt auf 1 Aeq. Kupfer 1 Aeq. Kohlenoxydgas.

Bildung von Bernsteinsäure durch Gährung.

Dessaignes *) fügt seinen früheren interessanten Beobachtungen über diesen Gegenstand neue hinzu.

Aufser den Salzen der Aepfelsäure und Asparaginsäure liefern auch die Verbindungen der Fumarsäure, Maleïnsäure und Aconitsäure durch Gährung Bernsteinsäure.

Das Asparagin geht bei der Gährung zunächst in Asparaginsäure über. Dessaignes erhielt, indem er den Gährungsprocefs lange vor seiner Beendigung unterbrach, beträchtliche Mengen dieser Säure neben zugleich gebildeter Bernsteinsäure.

Bekanntlich findet beim Keimen von Erbsen und Bohnen eine Bildung von Asparagin statt. Dessaignes konnte nicht dahin gelangen, den Körper, der hier die Quelle des Asparagins ist, zu isoliren; doch zeigen seine Versuche, dafs auch er bei der Gährung mit Käse Bernsteinsäure liefert. Dessaignes digerirte Erbsenmehl 12 Stunden lang mit Wasser, versetzte den Auszug mit Käse und Kreide und überliefs ihn der Gährung. Es liefsen sich beträchtliche Mengen von Bernsteinsäure nachweisen. — Dessaignes glaubt, dafs die Bernsteinsäuregährung ein in der Natur ebenso häufiger Procefs, als die Bildung von

*) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] XVIII, 254.

Essigsäure, Metacetonsäure und Buttersäure etc. durch Gährung sey.

Die Citronensäure liefert nach Dessaignes durch Gährung keine Bernsteinsäure.

In Betreff der Constitution der drei Derivate der Aepfelsäure, nämlich der Fumarsäure, Maleïnsäure und Aconitsäure, bestätigt Dessaignes die Beobachtungen Baup's *), wonach die Aconitsäure von der Maleïnsäure bestimmt verschieden ist, durch neue Thatsachen. Maleïnsaures und fumarsaures Ammoniak geben nach ihm beide bei der trocknen Destillation eine Substanz, aus der man durch Behandlung mit Salzsäure Asparaginsäure erhält, während aconitsaures Ammoniak dieselbe Säure nicht liefert. Aconitsäure und Equisetsäure hält er mit Baup **) für identisch.

Dessaignes beschreibt endlich eine Methode, nach der man aus dem Asparagin die Asparaginsäure in derselben Krystallform erhält, als durch Erhitzen von äpfelsaurem Ammoniak. Er erhitzt zu dem Ende das Asparagin bei einer Temperatur von 200° C. so lange, als der Geruch nach Ammoniak noch wahrgenommen wird. Es bleibt eine braune, wenig lösliche Masse, die nach Behandlung mit Salzsäure durch Krystallisation Asparaginsäure in kurzen, harten Prismen liefert.

Bereitung von Bernsteinsäure aus dem sauren Rückstand von der Salpeteräther-bereitung.

G. Reich will gefunden haben ***), dafs der saure Rückstand von der Salpeteräther-bereitung nach längerem Stehen

*) Diese Annalen LXXVII, 293.

**) Ebendaselbst.

***) Archiv der Pharmacie LXII, 148.

Oxalsäure, Zuckersäure und Aepfelsäure in wechselnder Menge enthält. Reich fand in verschiedenen Rückständen folgendes Verhältnifs der genannten 3 Säuren:

	I.	II.	III.	IV.
Oxalsäure	64	72	68	—
Zuckersäure	36	16	22	96
Aepfelsäure	—	12	10	4.

Der Rückstand I. hatte 4¼ Jahr, II. 2¾ Jahr, III. 1¾ Jahr und IV. ¾ Jahr gestanden.

Zur Trennung der Aepfelsäure, Zuckersäure und Oxalsäure verfährt Reich auf folgende Weise: Der saure Rückstand wird bis zur schwach alkalischen Reaction mit Kalkmilch versetzt. Oxalsaurer und zuckersaurer Kalk fallen nieder und werden durch Filtration und Waschen mit kaltem Wasser vom äpfelsauren Kalk getrennt. Der oxalsaure und zuckersaure Kalk werden durch Behandlung mit heifsem Wasser geschieden, welches den zuckersauren Kalk löst und beim Erkalten in Form eines krystallinischen Pulvers ausscheidet. Die abfiltrirte Lösung von äpfelsaurem Kalk wird mit Weingeist präcipitirt. Der erhaltene Niederschlag von äpfelsaurem Kalk enthält stets etwas zuckersauren Kalk beigemengt.

Reich erhielt auf solche Weise aus dem Rückstand III. 16 Unzen rohen äpfelsauren Kalk, aus dem er nach der von Liebig gegebenen Vorschrift *) durch Gährung ansehnliche Mengen von krystallisirter Bernsteinsäure gewann. Ueber die Menge derselben spricht sich Reich nicht näher aus. Auch in dem sauer gewordenen destillirten Salpeteräther hat Reich mehrere Mal die Gegenwart von Aepfelsäure wahrgenommen. Zuckersäure war in demselben stets vorhanden, Oxalsäure konnte dagegen nicht entdeckt werden. Es ist sehr zu bedauern, dafs

*) Diese Annalen LXX, 104.

Reich seine interessanten Beobachtungen nicht durch die Analyse bestätigt hat.

Bereitung von Salpeteräther.

James Grant *) empfiehlt, zur Darstellung des Salpeteräthers das Verfahren Liebig's dahin zu modificiren, dafs man, statt die salpetrige Säure besonders zu erzeugen, den Alkohol mit Salpetersäure und Stärkemehl zusammen erhitzt und giebt hierfür folgende Vorschrift:

Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht 22 Th.
Rectificirten Weingeist 17 Th.
Amylon 32 Th.

Die Einwirkung geht zuweilen ohne Erwärmen vor sich und dauert einige Zeit fort. Wird dieselbe zu stürmisch, so mufs man die Retorte in kaltes Wasser tauchen.

Einwirkung des Chlors und Broms auf das Propylen und seine Homologe.

Regnault hat bekanntlich gezeigt, dafs das ölbildende Gas $C_4 H_4$ durch Einwirkung von Chlor zwei verschiedene Reihen von chlorhaltigen Verbindungen giebt, von denen die eine der Gruppe C_4H_4, die andere der Gruppe C_4H_6 entspricht, und deren letzte Glieder $C_4 Cl_4$ und $C_4 Cl_6$ sind.

Es ist Cahours **) gelungen, aus dem Propylen $C_6 H_6$ nach derselben Methode, die Regnault in seiner Untersuchung befolgte, zwei ganz entsprechende Reihen darzustellen.

*) Pharmaceutical Journal and Transactions X, 244.

**) Compt. rend. d. l'Ac. d. Sc. XXXI, 291.

Das Ausgangsproduct seiner Versuche bildete die der Flüssigkeit der holländischen Chemiker entsprechende Verbindung $C_6 H_6 Cl_2$, die er durch Zusammenleiten von rohem Propylen und Chlor erhielt und welche von Capitain Reynolds *) bereits beschrieben worden ist. Nach Cahours siedet dieselbe bei 104—105° und besitzt einen, dem der Flüssigkeit der holländischen Chemiker sehr ähnlichen Geruch.

Die Producte, die Cahours durch successive Behandlung mit Chlor erhielt, sind in Folgendem zusammengestellt. 1 Aequivalent bildet 4 Volumen Dampf.

	Siedepunkt	Spec. Gew.
$C_6 H_6 Cl_2$	104°	1,151
$C_6 H_5 Cl_3$	170°	1,347
$C_6 H_4 Cl_4$	195—200°	1,548
$C_6 H_3 Cl_5$	220—225°	—
$C_6 H_2 Cl_6$	240—245°	1,626
$C_6 H Cl_7$	260°	1,731
$C_6 Cl_8$	280°	1,80.

Durch Destillation mit einer alkoholischen Lösung von Kali lieferten dieselben die folgende, der aus der Flüssigkeit der holländischen Chemiker entstehenden ganz entsprechende Reihe von Verbindungen:

$C_6 H_5 Cl = 4$ Vol. Dampf
$C_6 H_4 Cl_2 = 4$ „ „
$C_6 H_3 Cl_3 = 4$ „ „
$C_6 H_2 Cl_4 = 4$ „ „
$C_6 H Cl_5 = 4$ „ „
$C_6 Cl_6 = 4$ „ „

Auf ganz gleiche Weise erhielt Cahours die entsprechenden Bromverbindungen, von denen das erste Glied, $C_6 H_6 Br_2$, ebenfalls schon von Reynolds beschrieben worden ist.

*) Diese Annalen LXXVII, 1

	Siedep.	Spec. Gew.		Siedep.	Spec. Gew.
$C_6 H_6 Br_2$	145°	1,974;	$C_6 H_5 Br$	62°	1,472
$C_6 H_5 Br_2$	192°	2,336;	$C_6 H_4 Br_2$	120°	1,950
$C_6 H_4 Br_4$	226°	2,469;	$C_6 H_3 Br_3$		
$C_6 H_3 Br_5$	255°	2,601.			

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Verbindungen erhalten werden, veranlafsten Cahours, die bis jetzt nicht bekannten entsprechenden Bromverbindungen des ölbildenden Gases darzustellen. Er erhielt auf diese Weise die folgenden Glieder:

$C_4 H_4 Br_2$	$C_4 H_3 Br$
$C_4 H_3 Br_3$	$C_4 H_2 Br_2$
$C_4 H_2 Br_4$	$C_4 H Br_3$
$C_4 H Br_5$	

versuchte aber vergebens die beiden Endglieder $C_4 Br_6$ und $C_4 Br_4$ zu bekommen. Die Glieder der ersten Reihe werden durch die alkoholische Kalilösung um so leichter zersetzt, je mehr Brom sie enthalten.

Durch Einwirkung des Broms auf Butylen, Amylen, Oleen und Paramylen erhielt Cahours noch die folgenden Verbindungen:

$C_8 H_8 Br_2$	„	$C_8 H_7 Br$
$C_{10} H_{10} Br_2$	„	$C_{10} H_9 Br$
$C_{10} H_9 Br_3$	„	$C_{10} H_8 Br_2$
$C_{12} H_{12} Br_2$		
$C_{16} H_{16} Br_2$		
$C_{20} H_{20} Br_2$.		

Cahours theilt über die Eigenschaften dieser Verbindungen nichts Genaueres mit.

Zersetzung des Anilins durch salpetrige Säure.

Bekanntlich besitzen wir in der Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidverbindungen ein Mittel, aus denselben die entsprechende Säure wieder darzustellen. Piria erhielt auf diese Weise aus dem Asparagin die Aepfelsäure *).

Hunt **) hat, veranlafst durch die von Hofmann beobachtete Bildung des Anilins aus Carbolsäure und Ammoniak, das Anilin einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Es ist ihm gelungen, die Carbolsäure aus dem Anilin wieder darzustellen.

Durch Destillation von Indigo mit Kalihydrat erhaltenes Anilin wurde in Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. gelöst und mit einem Strom von salpetriger Säure behandelt. In der Kälte erfolgte keine Einwirkung; bei 76° C. trat heftige Reaction ein. Es entwickelte sich eine Menge von Stickstoff; die Flüssigkeit färbte sich braun und schied an der Oberfläche ein braunes Oel ab, das den Geruch von Castoreum im höchsten Grade besafs und mit Tannenholz und Salzsäure die characteristische blaue Reaction der Carbolsäure gab. Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielt Hunt daraus Pikrinsalpetersäure. Die Einwirkung der salpetrigen Säure stellt sich durch folgende Gleichung dar:

$$C_{12}H_7N + NO_3 + HO = C_{12}H_6O_2 + N_2 + 2\,HO.$$

Man erreicht nach Hunt dieselbe Zersetzung, indem man in eine kochende Lösung von salpetersaurem Silberoxyd nach und nach salzsaures Anilin einträgt. Es tritt stürmische Entwicklung von Stickgas unter Fällung von Chlorsilber ein, während sich die gebildete Carbolsäure als ein braunes Oel an der Oberfläche abscheidet.

*) Diese Annalen LXVIII, 348.

**) Silliman's Journ., Nov. 1849.

Die flüchtigen Oele des Holzgeistes.

A. Cahours *) hat aus dem rohen Holzgeist verschiedene ölartige, theils bekannte, theils neue Kohlenwasserstoffe abgeschieden, die ihrer Zusammensetzung nach sämmtlich Homologe der Reihe $C_m H_{m-6}$ sind. Cahours versetzte den rohen Holzgeist mit concentrirter Schwefelsäure, worauf sich jene Körper als eine klare, ölartige Flüssigkeit auf der Oberfläche der Mischung sammelten. Nachdem er dieselbe mit Wasser gewaschen, trennte er die verschiedenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Destillation über wasserfreier Phosphorsäure.

Toluen, $C_{14} H_8$. — Dasselbe ist identisch mit dem Benzoën von Deville. Es geht zwischen 108—112° über. Cahours fand die Dampfdichte zu 3,27. Durch Behandlung mit Salpetersäure erhielt er daraus Nitro- und Binitrotoluen, und aus diesen mittelst Schwefelammonium die entsprechenden Basen, Toluidin $C_{14} H_9 N$ und Nitrotoluidin $C_{14} H_8 N_2 O_4$.

Xylen, $C_{16} H_{10}$. — Cahours giebt diesen Namen dem in der Reihe bis jetzt fehlenden Gliede $C_{16} H_{10}$. Dasselbe geht zwischen 128 und 130° über und ist dem Toluen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Bei Behandlung mit Salpetersäure liefert es dem Nitrotoluidin und dem Toluidin ganz analoge Producte. Die dem Toluidin entsprechende Base nennt Cahours Xylidin.

Cumen, $C_{18} H_{12}$. — Dasselbe geht bei 148° über. Zum Beweis, dafs es wirklich Cumen sey, stellte Cahours aus demselben sowohl die Nitroverbindungen, als die denselben entsprechenden Basen dar.

*) Compt. rend. des l'Ac. des Sc. XXX, 319.

Cahours erhielt ein viertes Product bei 164 bis 168°. Dasselbe besitzt genau dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Dampfvolum, wie das Cumen und Mesitylen, hat aber im Uebrigen weder die Eigenschaften des einen, noch des andern.

Es ist bemerkenswerth, dafs die von Cahours aus dem rohen Holzgeist erhaltenen Kohlenwasserstoffe dieselben sind, die Mansfield*) in den Destillationsproducten der Steinkohlen gefunden hat.

Einwirkung der Hitze auf die fetten Säuren bei Gegenwart von alkalischen Basen.

A. Cahours**) hat über die Einwirkung der Hitze auf verschiedene Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$ bei Ueberschufs einer alkalischen Base Beobachtungen mitgetheilt, die sich den Untersuchungen von Reynolds***) und Hofmann †) in dieser Richtung anschliefsen. — Bekanntlich liefert die Essigsäure, wenn sie mit einem Ueberschufs von Base erhitzt wird, Grubengas. Cahours glaubte durch ähnliche Behandlung der übrigen Säuren der Reihe $C_m H_m O_4$ die entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhalten zu müssen. Es zeigte sich indefs, dafs die höheren Glieder dieser Reihe auf diese Weise keine dem Grubengas homologen Kohlenwasserstoffe liefern. Seine Versuche erstrecken sich auf Oenanthylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Margarinsäure und Aethalsäure. Sämmtliche Säuren gaben dieselben Producte. Die Säuren wurden mit dem 4fachen ihres Gewichtes Natronkalk destillirt. Es bildeten sich neben

*) Diese Annalen Bd. LXIX, S. 162.
**) Compt. rend. d. l'Ac. d. Sc. XXXI, 142.
***) Diese Annalen Bd. LXXVII, S. 114.
†) Ebendaselbst Bd. LXXVII, S. 101.

einem flüssigen Product beträchtliche Mengen eines Gases, das beim Behandeln mit Brom zum gröfsten Theil zu einer öligen Flüssigkeit condensirt wurde, während nur eine geringe Menge eines Gases zurückblieb, das mit wenig leuchtender Flamme brannte.

Cahours erkannte das durch Behandlung mit Brom erhaltene Product als ein Gemisch der Bromverbindungen von ölbildendem Gas (C_4H_4), Propylen (C_6H_6) und Butylen (C_8H_8). Den Siedepunkt der Bromverbindung des ölbildenden Gases ($C_4 H_4 Br_2$) fand Cahours bei 130°, des Brompropylens ($C_6 H_6 Br_2$) bei 144°, des Brombutylens ($C_8 H_8 Br_2$) bei 160°.

Aus dem für sich condensirt erhaltenen Product erhielt Cahours bei der Rectification eine bei 106—110° siedende Flüssigkeit, deren Analyse und Dampfdichte (3,954) zu der Formel $C_{16} H_{16}$ führten. Entsprechend den übrigen Gliedern erhält dasselbe den Namen *Caprylen*. Es besitzt bei 16° ein spec. Gew. von 0,708 und liefert bei Behandlung mit Brom unter Erwärmung ein den Verbindungen der anderen Glieder entsprechendes Bromcaprylen $C_{16} H_{16} Br_2$.

Cahours hält es für wahrscheinlich, dafs ölbildendes Gas, Propylen und Butylen als Zersetzungsproducte sämmtlicher Glieder der Reihe $C_m H_m O_4$, sowie der entsprechenden Alkohole und Aldehyde, von der Valeriansäure aufwärts, erhalten werden. Er wird durch seine Versuche ferner zu dem Schlufs geführt, dafs die dem Grubengas entsprechenden höheren Kohlenwasserstoffe bei der Temperatur, bei der die Zersetzung der Säuren stattfindet, nicht mehr die gehörige Stabilität besitzen und in Grubengas, Wasserstoff und die Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_m H_m$ zerfallen.

Methyl- und Aethylunterschwefelsäure sind identisch mit Sulfmethyl- und Sulfäthylschwefelsäure.

Muspratt *) hat gezeigt, dafs die von ihm durch Oxydation der Schwefelcyanverbindungen des Methyls und Aethyls mittelst Salpetersäure erhaltenen und als Methyl- und Aethylunterschwefelsäure beschriebenen Verbindungen mit den durch gleiche Behandlung aus den entsprechenden Zweifach-Schwefelverbindungen und Mercaptanen entstehenden Säuren identisch sind. Von letzteren ist durch Löwig die der Aethylreihe bekannt geworden; er gab derselben den Namen *Sulfäthylschwefelsäure* und die Formel $C_4H_5\left|\begin{matrix}S\\O\end{matrix}\right., SO_3, HO$, während die Aethylunterschwefelsäure nach Muspratt die Formel $C_4H_5S_2O_5$, HO besitzt **) und sich von der vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von einem Aeq. Sauerstoff unterscheidet.

Um die erwähnte Identität festzustellen, bereitete Muspratt durch Behandlung der Zweifach-Schwefelverbindungen mit Salpetersäure die Sulfäthyl- und Sulfmethylschwefelsäure und analysirte deren Barytsalze.

Das bei 100° getrocknete Barytsalz der Sulfäthylschwefelsäure gab folgende Zahlen:

	gefunden	berechnet
C_4	13,53	13,49
H_5	3,00	2,82
S_2	17,75	17,97
O_5	22,42	22,47
BaO	43,30	43,25.

*) Quarterly Journ. of the Chem. Soc. III, 18.

**) Diese Annalen LXV, 251.

Zwei Proben von auf gleiche Weise erhaltenem methylunterschwefelsauren Baryt ergaben einen Gehalt von 46,72 und 46,97 pC. Baryt. Die Formel $BaO, C_2 H_3 S_2 O_5$ verlangt 46,95 pC. Baryt.

Danson *) hat die Versuche Muspratt's vervollständigt und gezeigt, dafs die aus dem Zweifach-Schwefelamyl durch Behandlung mit Salpetersäure entstehende Säure mit der von Medlock aus dem Schwefelcyanamyl erhaltenen identisch ist. Auf die Wahrscheinlichkeit der Identität der letzteren Säure mit der von Gerathewohl und Erdmann aus dem Amylmercaptan erhaltenen hat bereits Hofmann **) hingewiesen.

Das Barytsalz der aus dem Zweifach-Schwefelamyl erhaltenen Säure gab folgende, mit der Formel Medlock's für den amylunterschwefelsauren Baryt übereinstimmende Zahlen:

	berechnet	gefunden
C_{10}	27,33	27,36
H_{11}	5,01	5,14
S_2	14,58	—
O_5	18,23	—
BaO	34,85	34,44.

Löwig ***) hat neuerdings ebenfalls die Zusammensetzung seiner Sulfäthylschwefelsäure einer Prüfung unterworfen. Seine Resultate bestätigen die von Muspratt aufgestellte Formel.

---

*) Quarterly Journ. of the Chem. Soc. III, 158.

**) Diese Annalen LXIX, 227.

***) Ebendaselbst LXXV, 349.

Verbindungen der Carbanilsäure mit Aethyloxyd und Methyloxyd.

Chancel hat in einer früheren Abhandlung über die Nitroverbindungen der Benzoëreihe *) gezeigt, dafs Nitrobenzamid durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium Anilaminharnstoff liefert. Durch eine ganz gleiche Metamorphose ist es ihm gelungen, aus dem Nitrobenzoëäther des Aethyloxyds und Methyloxyds die entsprechenden Carbaniläther darzustellen **).

$$\underbrace{C_{14}\,H_6\,N\,(NO_4)\,O_2}_{\text{Nitrobenzamid}} + 6\,SH = \underbrace{C_{14}\,H_8\,N_2\,O_2}_{\text{Carbanilamid oder Anilaminharnstoff.}} + 4\,HO + 6\,S$$

$$\underbrace{C_{14}H_4(NO_4)O_3, C_4H_5O}_{\text{Nitrobenzoëäther}} + 6SH = \underbrace{C_{14}H_6NO_3, C_4H_5O}_{\text{Carbaniläther.}} + 4HO + 6S$$

Der Carbaniläther ist Urethan, worin an die Stelle der Reste des Ammoniaks die des Anilins getreten sind. Chancel nennt ihn daher Carbanilethan.

Carbanilethan. — Zur Darstellung desselben löst man den Nitrobenzoëäther in Alkohol und fügt nach und nach in kleinen Mengen Schwefelammonium hinzu. Durch mäfsiges Erwärmen in einem Sandbade wird die Reaction beschleunigt. Es scheiden sich bedeutende Mengen von Schwefel ab und die Lösung liefert auf Zusatz von Wasser eine beinahe farblose ölige Substanz, die durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt wird.

Behandelt man eine alkoholische Lösung desselben einige Zeit mit kaustischem Kali, so zerfällt es in Alkohol und Carbanilsäure.

*) Diese Annalen LXXII, 274.

**) Compt. rend. de l'Ac. des [illegible] LXX, 751.

$$\underbrace{C_{14}H_6NO_2, C_4H_5O}_{\text{Carbanilethan}} + KO, HO = \underbrace{C_{14}H_6NO_2 + KO}_{\text{carbanilsaures Kali}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Nimmt man statt Kali Ammoniak, so erhält man beim Verdunsten Krystalle von Anilaminharnstoff.

$$C_{14}H_6NO_2, C_4H_5O + NH_3 = C_{14}H_8N_2O_2 + C_4H_6O_2.$$

Carbanilmethylan. — Chancel bezeichnet mit diesem Namen den auf ganz gleiche Weise erhaltenen Carbanilather des Methyloxyds. Er bildet, wie der vorhergehende Aether, einen öligen, in Wasser untersinkenden Körper.

Sein Verhalten ist ganz dem der entsprechenden Aethyloxydverbindung analog.

Trockne Destillation des Zuckers mit Kalk.

R. Schwarz *) hat die früher von Frémy und Gottlieb untersuchten Producte der trocknen Destillation des Zuckers mit Kalk bearbeitet. Nach Frémy besteht das flüssige Destillat aus einem in Wasser löslichen Theil, den derselbe als Aceton erkannte, und einem unlöslichen, dem er den Namen *Metaceton* und die Formel $C_6 H_5 O$ gab. Gottlieb bestätigte die Bildung des letzteren und fand, dafs dasselbe durch Behandlung mit Chromsäure Ameisensäure, Essigsäure und Metacetonsäure liefere.

Schwarz wandte ein Verhältnifs von 3—8 Theilen Kalk auf 1 Theil Zucker an. Das neben Entwicklung von brennbaren Gasen übergehende Product war zum Theil in Wasser löslich. Der lösliche Theil wurde nicht näher untersucht; den unlöslichen erkannte Schwarz als ein Gemenge verschiedener Körper.

---

*) Sitzungsberichte der Wiener Acad. Juli, 1850.

Das letztere ölförmige Product läfst sich bis auf einen geringen harzigen Rückstand mit Wasser destilliren. Mit Kalilauge geschüttelt nimmt es an Menge beträchtlich ab und ertheilt derselben eine dunkelbraune Farbe.

Schwarz unterwarf das durch Behandlung mit kalter Kalilauge und Wasser gereinigte Oel einer wiederholten fractionirten Destillation und erhielt Producte, die sich ihrer Zusammensetzung nach als Glieder einer homologen Reihe herausstellten :

$$C_{14}\ H_{11}\ O_3$$
$$C_{18}\ H_{15}\ O_3$$
$$C_{20}\ H_{17}\ O_3$$
$$C_{28}\ H_{25}\ O_3.$$

Durch Oxydation mit Salpetersäure erhält man daraus neben einem eigenthümlichen neutralen Oel die verschiedenen fetten Säuren der Reihe $C_n\ H_n\ O_4$.

Durch Kochen mit *concentrirter* Kalilauge werden nach Schwarz alle 4 Glieder in gleicher Weise zersetzt. Es entsteht ein zum Theil in der Kalilauge sich lösendes Harz und ein flüchtiger Körper von auffallend narkotischer Wirkung. Letzterer liefert durch Behandlung mit Oxydationsmitteln *keine* fetten Säuren mehr. Schwarz schliefst aus diesem Verhalten, dafs die obigen 4 Glieder Verbindungen von Aldehyden mit einem dem Aethyloxyd ähnlichen Körper $C_{12}\ H_9\ O$ seyen. Er stellt darauf hin folgendes Schema auf :

$$C_{14}\ H_{11}\ O_3 = C_{12}\ H_9\ O + C_2\ H_2\ O_2$$
$$C_{18}\ H_{15}\ O_3 = C_{12}\ H_9\ O + C_6\ H_6\ O_2$$
$$C_{20}\ H_{17}\ O_3 = C_{12}\ H_9\ O + C_8\ H_8\ O_2$$
$$C_{28}\ H_{25}\ O_3 = C_{12}\ H_9\ O + C_{16}H_{16}O_2.$$

Der Körper $C_{12}\ H_9\ O$ nimmt nach Schwarz bei der Zersetzung mittelst Kalilauge 1 Aeq. Wasser auf und bildet eine dem Alkohol correspondirende Verbindung $C_{12}H_{10}O_2$. Schwarz giebt keine Analyse der letzteren. Auch vermifst man hinreichende Belege für die angenommene Existenz der Aldehyde.

Durch Behandlung der Verbindung C_{12} H_{10} O_2 mittelst Salpetersäure erhielt Schwarz Oxalsäure und eine Verbindung von der Formel C_{10} H_8 O.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	78,94	78,68
H_8	8	10,53	10,59
O	8	10,53	10,73.

Wird die Verbindung $C_{12}H_{10}O_2$ mit concentrirter Schwefelsäure oder wasserfreier Phosphorsäure behandelt, so erhält man nach Schwarz die sauerstofffreie Verbindung C_{12} H_8 in Form einer wasserklaren, unverändert destillirbaren Flüssigkeit, deren Analyse folgende Zahlen gab:

	berechnet		gefunden
C_{12}	72	90,00	89,81
H_8	8	10,00	10,28
	80	100,00	100,00.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Aceton, Mesityloxyd etc.

H. Hlasiwetz *) theilt einige Versuche über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Aceton, Mesityloxyd und verwandte Körper mit, die sich einer früher veröffentlichten Untersuchung von demselben über das Asafötidaöl **) anschliefsen.

Aceton. — Wird reines Aceton mit einem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff und ungefähr dem doppelten Volum Ammoniak vermischt, so erhält man nach 10—12tägigem Stehen grofse

*) Sitzungsberichte der kaiserl. Acad. Julih. 1851.

**) Diese Annalen LXXI, 23.

gelbe Krystalle, die, zwischen Fliefspapier getrocknet, opak werden und einen an Aceton und Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch verbreiten. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich. Alkohol löst unter Zersetzung in der Wärme viel davon auf. In Aether ist sie nur wenig löslich. Die Analyse ergab von der im luftleeren Raum getrockneten Substanz folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
C_{30}	180	45,91	45,54	45,74
H_{26}	26	6,63	7,13	7,00
N_3	42	10,73	10,69	—
S_9	144	36,73	37,23	—
	392	100,00	100,59.	

Hlasiwetz leitet aus diesen Zahlen die etwas complicirte Formel :

$$2\,(C_6\,H_6\,S)\,.\,C_2\,H_2\,N\,S_2 + 2\,(C_6\,H_6,\,Cy\,S_2)$$

ab und betrachtet den Körper als eine Doppelverbindung von einem *sulfocarbaminsauren Schwefelacetonyl* und *Schwefelcyanacetonyl*, wobei er als Radical des Acetons $C_6\,H_6$ annimmt. Aetzkali löst die Krystalle auf und liefert beim Kochen den Geruch nach Mesityloxyd, später nach Ammoniak. Zugleich giebt die alkalische Lösung nach Neutralisation mit Salzsäure, mit Eisenoxydlösung Schwefelcyanreaction.

Die kalte alkoholische Lösung des Körpers giebt nach Hlasiwetz mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der bei 100° folgende Zusammensetzung zeigt :

	berechnet		gefunden
C_{30}	180	22,97	22,84
H_{26}	26	3,31	3,32
N_3	42	5,35	5,48
S_{15}	240	30,78	—
Pt_3	295,6	37,59	37,64
	783,6	100,00.	

Hlasiwetz giebt dem Niederschlag hiernach die Formel:

$$(C_{20}\ H_{26}\ N_2\ S_6) + 3\ Pt\ S_2.$$

Ein auf gleiche Weise erhaltener Niederschlag mit Quecksilberchlorid besafs bei 100° getrocknet eine der Formel $(C_{20}\ H_{26}\ N_2\ S_6) + (27\ Hg\ S, 18\ Hg\ Cl)$ entsprechende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{20}	180	3,03	2,94
H_{26}	26	0,43	0,46
N_2	42	0,70	—
S_{26}	576	9,70	9,87
Hg_{45}	4500	75,84	76,65
Cl	609	10,30	9,83
	5933	100,00.	

Wird die alkoholische Lösung der durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak erhaltenen Verbindung einige Zeit gekocht, so erhält man nach Hlasiwetz unter Entwicklung von Kohlensäure und Ammoniak Krystalle einer anderen Verbindung, die nach wiederholtem Umkrystallisiren farblos erscheint und unter der Luftpumpe getrocknet folgende Zusammensetzung besitzt:

	berechnet		gefunden
C_{26}	216	51,67	51,45
H_{26}	36	8,61	9,00
N_5	70	16,74	16,84
S_6	96	22,98	—
	418	100,00.	

Hlasiwetz leitet hieraus für die Verbindung die Formel

$$2\ (C_6\ H_6, NH_2) + 3\ (C_6\ H_6, Cy\ S_2)$$

ab und betrachtet dieselbe als eine Doppelverbindung von einem Amid und einer Schwefelcyanverbindung des Körpers $C_6\ H_6$.

Mesityloxyd. — Durch Destillation von mesityloxydschwefelsaurem Kalk mit Einfach-Schwefelkalium erhielt Hlasiwetz

eine farblose Flüssigkeit, die mit trocknem Chlorcalcium versetzt zum Theil davon absorbirt wurde, während ein anderer Theil mittelst einer Pipette abgezogen werden konnte. Das vom Chlorcalcium absorbirte Oel wurde im Wasserbade abdestillirt. Es besafs einen zwiebelähnlichen Geruch und zeigte folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
C_{18}	108	46,75	46,72	46,60
H_{27}	27	11,64	11,94	11,95
O_3	64	27,76	26,78	—
S_2	32	13,85	14,56	—
	231	100,00	100,00.	

Hlasiwetz berechnet hieraus die etwas schwer verständliche Formel $3\ (C_6\ H_6) + S + H\,S + 8$ aq.

Das vom Chlorcalcium nicht aufgenommene, für sich rectificirte Oel gab : C = 45,03, H = 10,67, S = 41,45 und 2,85 Verlust. Hlasiwetz glaubt, dafs es in reinem Zustande sauerstofffrei sey und seine Zusammensetzung durch die Formel $C_6\ H_6\ S + H\,S$ ausgedrückt werde.

Wendet man bei der Zersetzung des mesityloxydschwefelsauren Kalks statt Einfach-Schwefelkalium Fünffach-Schwefelkalium an, so erhält man nach Hlasiwetz aufser den erwähnten farblosen Oelen noch ein gelbes Oel von zwiebelartigem Geruch. Eine Platinverbindung dieses Oels gab bei 100° getrocknet folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden
C_{60}	360	14,45	14,24
H_{50}	50	2,00	1,96
Pt_{14}	1379,8	55,41	55,41
S_{20}	416	16,50	16,55
Cl_6	284	11,64	11,84
	2489,8	100,00	100,00,

woraus Hlasiwetz die Formel

2 ($C_6 H_5 Cl$) 3 ($Pt Cl$) + 8 ($C_6 H_5 S$, $Pt S$) + 7 $Pt S_2$ berechnet.

Durch Behandlung mit Kali und Quecksilberoxyd lassen sich die obigen Oele entschwefeln.

Hlasiwetz stellte noch den vorhergehenden ähnliche Versuche mit dem Metaceton Frémy's, $C_6 H_6 O$, sowie mit Zucker und Stärkemehl an. Er konnte aus denselben keine entsprechenden Verbindungen erhalten. In Betreff verschiedener Versuche über das Verhalten des Senföls gegen Alkalien müssen wir auf das Original verweisen.

Chlorverbindungen des Naphtalins.

Laurent hat verschiedene neue Verbindungen des Naphtalins beschrieben *) :

β Naphtalinbichlorid, $C_{20} H_8 + Cl_4$. — In einer früheren Untersuchung erhielt Laurent Verbindungen des Naphtalins mit Chlor in folgenden zwei Verhältnissen :

$C_{20} H_8 + Cl_2 =$ Naphtalinchlorid

$C_{20} H_8 + Cl_4 =$ Naphtalinbichlorid.

Die neue Verbindung ist mit der letzteren isomer; Laurent nennt sie zum Unterschied β Naphtalinbichlorid. Sie wird in folgender Weise erhalten :

Durch Behandlung von Naphtalin mit Chlor entsteht neben weiteren Zersetzungsproducten ein dickliches Gemisch von einer ölförmigen und einer festen Chlorverbindung. Letztere nimmt durch Abkühlen an Menge zu und wird von der flüssigen Verbindung durch Pressen zwischen Leinwand getrennt. Diese feste Masse ist eine Mischung der beiden isomeren Modificationen, zu

*) Compt. rend. des trav. de Chim. p. L. et G. 1850, 1.

deren Trennung ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol benutzt wird. Die kochende alkoholische Lösung setzt beim langsamen Erkalten zuerst das gewöhnliche Naphtalinbichlorid ab; beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge krystallisirt das β Naphtalinbichlorid heraus. Zur ferneren Reinigung löst man dasselbe in Aether, in dem das gewöhnliche Naphtalinbichlorid nur wenig löslich ist.

Das β Naphtalinbichlorid ist farb- und geruchlos, sehr löslich in Alkohol, Aether und Petroleum. Es krystallisirt in kleinen, unbestimmbaren Blättchen. Der Destillation unterworfen zersetzt es sich unter Entwicklung von Salzsäure; es bildet sich ein Oel und zweifachgechlortes Naphtalin C nach Laurent. Eine kochende alkoholische Lösung von Kali liefert Chlorkalium, ein Oel und zweifachgechlortes Naphtalin F in rhombischen Tafeln.

Die Analyse des β Naphtalinbichlorids gab :

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	44,51	44,11
H_8	8	2,95	2,83
Cl_4	142	52,54	—

Naphtalinbichlorobromid, $C_{20}H_8+Cl_2Br$. — Aus der vorhergehenden Verbindung durch Einwirkung vom Brom erhalten. Man versetzt das β Naphtalinbichlorid mit Brom und läfst in einem verschlossenen Kolben 48 Stunden lang stehen. Durch Behandlung mit lauwarmem Alkohol entfernt man einen Ueberschufs von Brom und unverändertes Naphtalinbichlorid. Aus der heifsen ätherischen Lösung krystallisirt es beim freiwilligen Verdunsten in schiefrhombischen, farblosen Prismen.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C_{20}	120	38,20	37,76	38,36
H_8	8	2,55	2,57	2,55
Cl_2	106,5		—	—
Br	80		—	—

Die Gesammtmenge von Chlorsilber und Bromsilber betrug 198 pC., die Menge des daraus reducirten Silbers 140 pC. Die Formel verlangt 196 pC. Brom- und Chlorsilber und 137 pC. Silber.

Trichlornaphtalin A E, C_{10} H_5 Cl_3. — Die gechlorten Verbindungen des Naphtalins zeichnen sich durch die Menge von Isomerien aus, die sie bieten. Wir kennen bereits 7 zweifach gechlorte und 6 dreifach gechlorte Naphtaline. Laurent fügt den letzteren ein siebentes hinzu. Zur Darstellung derselben behandelt man das rohe Oel, das man bei der Bildung des einfach gechlorten Naphtalinbichlorids (C_{10} H_7 Cl + Cl_4) erhält, mit concentrirter Schwefelsäure. Die Flüssigkeit bräunt sich unter Entweichen von Salzsäure und läfst auf Zusatz von Wasser eine weiche braune Masse fallen. Dieselbe ist eine Mischung von dreifach gechlortem Naphtalin A, etwas Oel und die neue Verbindung. Die Trennung geschieht durch Krystallisation aus Aether, in welchem die neue Verbindung bedeutend schwerer löslich ist, als die beiden anderen Producte.

Das dreifach gechlorte Naphtalin A E krystallisirt in kleinen platten Nadeln; es destillirt ohne Zersetzung.

Die Analyse gab:

	berechnet		gefunden
C_{10}	120	51,90	51,5
H_5	5	2,16	2,1
Cl_3	106,5	—	„

Ein Theil des dreifach gechlorten Naphtalins verbindet sich bei der oben beschriebenen Darstellung desselben mit der Schwefelsäure zu Trichlornaphtalinschwefelsäure.

Binitrobromnaphtalin, $C_{10}H_5Br(NO_4)_2$. — Durch Kochen von Bibromnaphtalin mit Salpetersäure erhält man eine Lösung, aus der Wasser ein in der Kälte erhärtendes Oel niederschlägt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aether erhält man daraus eine gelbe, in Aether

leicht lösliche, in Alkohol wenig lösliche, in Wasser unlösliche Substanz, die beim schnellen Erhitzen in einem Glasrohr verpufft.

Die Analyse führte zu der folgenden Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden
C_{20}	120	40,50	40,35
H_5	5	1,67	1,55
Br	80	26,90	26,40
N_2	28	9,50	10,20
O_8	64	21,43	21,50.

Die saure Lösung, aus der das Binitrobromnaphtalin durch Wasser gefällt wurde, liefert beim Abdampfen ein Gemenge von Oxalsäure und Bromophtalsäure.

Erhitzt man Naphtalin mit Chlorschwefel, so entwickelt sich eine Menge von Salzsäure und nach beendigter Einwirkung erhält man durch Behandlung mit Wasser und Ammoniak eine weiche braune Masse, die ein Gemenge von Schwefel und dem zweifach gechlorten Naphtalin C ist. Durch Ausziehen mit kochendem Alkohol und Erkaltenlassen erhält man dasselbe in wohlausgebildeten Nadeln.

Laurent hat früher als *perchlorure de bronaphtèse* eine Verbindung beschrieben, der er die Formel $C_{20}H_6Br_2 + Cl_8$ beilegte. Dieselbe besitzt nahezu dieselbe Zusammensetzung, wie das Bibromchlornaphtalinbichlorid ($C_{20}H_5Br_2Cl + Cl_4$) und nur die verschiedene Krystallform veranlafste Laurent diesen beiden Verbindungen eine verschiedene Formel zu geben. Nachdem Laurent indefs gefunden, dafs das Naphtalinbichlorid und das gechlorte Naphtalinbichlorid isodimorph sind, zweifelt er nicht daran, dafs auch sein *perchlorure de bronaphtèse* eine dimorphe Modification des Bibromchlornaphtalinbichlorids sey, und schreibt beide Verbindungen in derselben Weise: $C_{20}H_5Br_2Cl + Cl_4$.

Verbindungen des Bittermandelöls.

Laurent und Gerhardt haben die Metamorphosen studirt *), die Bittermandelöl bei Behandlung mit Ammoniak, Anilin und Harnstoff erleidet.

Wirkung des Ammoniaks auf blausäurehaltiges Bittermandelöl. — Wird durch rohes Bittermandelöl bei einer Temperatur von 100° so lange ein Strom von trocknem Ammoniakgas geleitet, bis nichts mehr absorbirt wird, so erhält man eine Flüssigkeit, die, in einer Mischung von Alkohol und Aether gelöst, nach 24 Stunden Krystalle absetzt, deren Ausscheidung noch einige Tage fortdauert. Diese Krystalle sind ein Gemisch von zwei verschiedenen Verbindungen, die Laurent und Gerhardt als Körper A und B bezeichnen.

Körper A. Man erhält denselben durch Ausziehen der erwähnten Krystalle mit kochendem Alkohol, aus welchem er sich beim Erkalten und freiwilligem Verdunsten in kleinen Nadeln ausscheidet. Der Körper ist leicht schmelzbar. Der für sich geschmolzene Körper krystallisirt beim Erkalten nicht, sondern liefert eine harzige Masse. In kaltem Wasser ist er sehr wenig löslich, dagegen leicht löslich in Aether.

Verdünnte Säuren greifen den Körper in der Kälte nicht an. Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt er in Bittermandelöl, Ammoniak und Blausäure. Beim Erhitzen für sich liefert er, unter Zurücklassung von wenig Kohle, neben Blausäure einen ölartigen und einen festen krystallinischen Körper; letztere wurden nicht näher untersucht.

Laurent und Gerhardt leiten aus ihrer Analyse für den Körper A die Formel $C_{44}\ H_{18}\ N_2\ O_2$ ab,

*) Compt. rend. d. trav. d. Chim. p. L. et G. 1850, 113.

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	80,9	80,3
Wasserstoff	5,5	5,4
Stickstoff	9,0	9,5
Sauerstoff	4,6	4,8
	100,0	100,0

und geben für den Procefs der Bildung die folgende Gleichung:

$$3\ C_{14}\ H_6\ O_2 + C_2 \left\{ \begin{matrix} NH_3 \\ NH \end{matrix} \right\} - 4\ HO = C_{44}\ H_{18}\ N_2\ O_2.$$

Sie erhielten denselben Körper durch Behandlung von reinem Bittermandelöl mit einer alkoholischen Lösung von Cyanammonium und glauben, dafs derselbe mit dem früher von Laurent beschriebenen *Benzhydramide* identisch sey.

Körper B. Derselbe bleibt bei der Behandlung des Gemisches von A und B mit kochendem Alkohol als ein weifses krystallinisches Pulver zurück. Er schmilzt beim Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten theilweise, während der gröfste Theil zu einer glasartigen Masse erstarrt. L. und G. erklären ihn für identisch mit dem von ihnen früher mit dem Namen *azotide benzoïlique* belegten Körper.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{20}\ H_{12}\ N_2$.

	berechnet	gefunden	gefunden azotide benzoïlique
Kohlenstoff	81,8	81,6	81,77
Wasserstoff	5,4	5,4	5,32
Stickstoff	12,8	12,9	13,08
	100,0.		

Seine Entstehung erklären sie nach folgender Gleichung:

$$2\ C_{14}\ H_6\ O_2 + C_2 \left\{ \begin{matrix} NH_3 \\ NH \end{matrix} \right\} - 4\ HO = C_{20}\ H_{12}\ N_2.$$

Bekanntlich bildet sich aus reinem Bittermandelöl und wäfserigem Ammoniak bei längerem Stehen Hydrobenzamid von der Zusammensetzung $C_{42}\ H_{18}\ N_2$. L. und G. bringen ihre beiden neuen Körper mit dem Hydrobenzamid und einer von Zinin

erhaltenen Verbindung durch das folgende Schema in genetische Beziehung :

Hydrobenzamid $= 3\ C_{14}\ H_6\ O_2 + \left.\begin{matrix} NH_3 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} - 6\ HO$

Körper A $= 3\ C_{14}\ H_6\ O_2 + C_2 \left.\begin{matrix} NH_3 \\ NH \end{matrix}\right\} - 6\ HO$

Körper B $= 2\ C_{14}\ H_6\ O_2 + C_2 \left.\begin{matrix} NH_3 \\ NH \end{matrix}\right\} - 4\ HO$

Verbindung Zinin's $= 3\ C_{14}\ H_6\ O_2 + \left.\begin{matrix} C_2\ NH \\ C_2\ NH \end{matrix}\right\} - 2\ HO.$

Wirkung des Anilins auf Bittermandelöl. — Durch Erwärmen von ungefähr gleichen Theilen Anilin und Bittermandelöl erhält man unter sichtbarer Ausscheidung von Wasser eine Masse, die beim Erkalten gewöhnlich krystallinisch erstarrt. Nachdem man dieselbe durch Pressen von den flüssigen Theilen getrennt hat, krystallisirt man sie aus heifsem Alkohol, in dem sie sich mit Leichtigkeit löst. Laurent und Gerhardt geben dieser Substanz den Namen *Benzoïlanilid.* — Dasselbe krystallisirt in schönen glänzenden Blättchen, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und Aether dagegen sehr leicht löslich sind. Es schmilzt leicht und destillirt in hoher Temperatur ohne Zersetzung. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack. Die Analyse führte zu der Formel $C_{26}\ H_{11}\ N$.

	berechnet		gefunden
C_{26}	156	86,19	85,73
H_{11}	11	6,07	6,07
N	14	7,74	7,30.

Die Bildung des Körpers erklärt sich nach folgender Gleichung :

$$C_{14}\ H_6\ O_2 + C_{12}\ H_7\ N = C_{26}\ H_{11}\ N + 2\ HO.$$

In Berührung mit Essigsäure und Salzsäure wird das Benzoïlanilid flüssig. Concentrirte Salzsäure löst es selbst in der Wärme ohne Veränderung. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt; die Masse färbt sich gelb und

läfst auf Zusatz von Wasser Bittermandelöl fallen, während schwefelsaures Anilin gelöst bleibt. Kochen mit Kalilauge bewirkt keine Zersetzung. Brom liefert mit einer alkoholischen Lösung von Benzoïlanilid Tribromanilin.

Wirkung von Harnstoff auf Bittermandelöl. — Erhitzt man gepulverten Harnstoff mit Bittermandelöl, so löst er sich, ehe die Mischung den Siedepunkt des Wassers erreicht hat, in bedeutender Menge auf. Nach einigen Augenblicken wird die ganze Masse fest und liefert eine Verbindung, die durch Ausziehen mit Aether und Wasser beziehungsweise vom überschüssigen Bittermandelöl und Harnstoff gereinigt wird. Laurent und Gerhardt geben der Verbindung den Namen *Benzoïlureïd*. — Dasselbe bildet, auf beschriebene Weise erhalten, ein weifses, nicht krystallinisches Pulver, ohne Geschmack und Geruch, unlöslich in Wasser und Aether, löslich dagegen in Alkohol, aus welchem es sich beim Eindampfen in amorphen Krusten wieder absetzt. Verdünnte Säuren sind in der Kälte ohne Einwirkung; beim Kochen damit zerfällt das Benzoïlureïd mit Leichtigkeit in Bittermandelöl und Harnstoff.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden			
C_{50}	300	59,52	59,72	59,81	59,81	59,45
H_{28}	28	5,55	5,58	5,47	5,55	5,55
N_8	112	22,22	—	21,50	21,86	—
O_8	64	12,71	—	13,22	12,78	—
	504	100,00.				

Laurent und Gerhardt leiten hieraus die Formel $C_{50}\,H_{28}\,N_8\,O_8$ ab, und geben für die Entstehung des Körpers folgende Gleichung :

$$3\,C_{14}\,H_6\,O_2 + 4\,C_2\,H_4\,N_2\,O_2 = C_{50}\,H_{28}\,N_8\,O_8 + 6\,HO.$$

Das Benzoïlureïd wird durch Hitze unter Entwicklung von Bittermandelöl und Ammoniak zersetzt. Hierbei bleibt im Rückstand ein gelber, in Alkohol und Aether unlöslicher Körper,

der sich bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt. — Kalilauge zersetzt das Benzoïlureïd bei längerem Kochen; es destillirt dabei Bittermandelöl und Ammoniak, während im Rückstand benzoësaures Kali bleibt.

Laurent und Gerhardt haben vergebens versucht, eine dem Benzamid entsprechende Harnstoffverbindung darzustellen. Eine Mischung von Chlorbenzoïl und Harnstoff wirken in der Kälte nicht auf einander; beim Erwärmen tritt eine heftige Reaction ein, in deren Folge sich andere, nicht näher untersuchte Producte bilden.

Benzoïlwasserstoff-Chlorbenzoïl. — Bei der Bereitung von Chlorbenzoïl durch Einleiten von Chlor in Bittermandelöl wird letzteres nie vollständig übergeführt; stets bleibt eine gewisse Menge Bittermandelöl unverändert. Ueberläfst man ein solch rohes Chlorbenzoïl in einem verschlossenen Gefäfse längere Zeit sich selbst, so scheiden sich nach und nach schöne Krystallblättchen ab. L. und G. erkannten dieselben nach den Resultaten ihrer Analyse als eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Bittermandelöl und Chlorbenzoïl:

$$C_{14}\,H_6\,O_2 + C_{14}\,H_5\,Cl\,O_2.$$

	berechnet		gefunden
C_{28}	168	68,0	67,8
H_{11}	11	4,5	4,6
Cl	35,5	14,5	14,0
O_4	32	13,0	—

Beim Kochen mit Wasser zerfällt die Verbindung unter Bildung von Benzoësäure, Bittermandelöl und Salzsäure.

$$C_{28}\,H_{11}\,Cl\,O_4 + 2\,HO = Cl\,H + C_{14}\,H_6\,O_2 + C_{14}\,H_6\,O_4.$$

Platinbasen.

Vor einiger Zeit hat Raewsky *) die Zahl der Platinbasen um eine neue bereichert, der er die Formel $Pt \begin{cases} Cl_{\frac{1}{2}} \\ O_{\frac{1}{2}} \end{cases} O_2 N_2 H_8$ beilegt. Gerhardt hat, namentlich durch die Unwahrscheinlichkeit der Formel Raewsky's veranlafst, eine ausführliche Untersuchung sämmtlicher Platinbasen unternommen **) und ist dabei zu Resultaten gelangt, denen zufolge er dieselben unter folgenden einfachen Gesichtspunkten ordnen zu können glaubt.

Sämmtliche Platinbasen lassen sich als Ammoniake ***) betrachten, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch Platin vertreten ist. Das Platin tritt in dieser Rolle in zwei polymeren Modificationen, als Pt (Platinosum) und pt_2 (Platinicum) auf. Als ersteres (Pt) vertritt dasselbe 1 Aeq. Wasserstoff, als Platinicum (pt_2) vermag dagegen dieselbe Menge 2 Aeq. Wasserstoff zu ersetzen. Die durch solche Vertretung entstehenden platinhaltigen Ammoniake sind entweder einfache Atome, der Formel $N R_3$ entsprechend, oder durch Vereinigung von zwei einfachen Atomen entstandene Doppelatome $N_2 R_6$.

Es entstehen auf diese Weise vier verschiedene Platinbasen, die Gerhardt folgendermafsen bezeichnet:

$N H_2 Pt$ = Platosamin
$N_2 H_6 Pt$ = Diplatosamin
$N H pt_2$ = Platinamin
$N_2 H_4 pt_2$ = Diplatinamin.

Das Platosamin bildet die Base der zweiten Reihe der Reiset'schen Salze; das Diplatosamin entspricht der Base der

*) Diese Annalen LXVIII, 315.
**) Compt. rend. d. trav. d. Ch. p. G. et L.
***) Siehe die folgende Arbeit von Wurtz.

ersten Reihe. Das Diplatinamin betrachtet Gerhardt als Grundlage der Salze von Gros. Das Platinamin ist eine neue Base, auf deren Entdeckung Gerhardt durch seine Betrachtungen geleitet worden ist. — Die Base von Raewsky, dessen Analysen Gerhardt für ungenau hält, ist nach ihm mit der Gros'schen Base identisch. Wir geben in Folgendem sowohl die Beschreibung der Salze der neuen Base, sowie derjenigen der schon bekannten Basen, deren Zusammensetzung Gerhardt einer Prüfung unterworfen hat.

Salze des Platinamins.

Zweifach salzsaures Platinamin, $NH\,pt_2 + 2\,H\,Cl$. — Gerhardt erhielt dieses Salz, aus dem er alle übrigen Salze darstellt, durch Einwirkung von Chlor auf das salzsaure Salz der zweiten Reihe von Reiset. Die Bildung entspricht ganz der des salzsauren Salzes der Gros'schen Base aus dem salzsauren Salz der ersten Reihe Reiset's:

$$\underbrace{Pt\,Cl,\,2\,NH_3}_{\text{salzsaures Salz der ersten Reihe Reiset's.}} + Cl = \underbrace{Pt\,Cl_2,\,2\,NH_3 \text{ oder } 2\,NH_4\,pt_2,\,2\,H\,Cl}_{\text{salzsaures Salz von Gros.}}$$

$$\underbrace{Pt\,Cl,\,NH_3}_{\text{salzsaures Salz der zweiten Reihe Reiset's.}} + Cl = \underbrace{Pt\,Cl_2,\,NH_3 \text{ oder } NH\,pt_2 + 2\,H\,Cl}_{\text{salzsaures Salz der neuen Base Gerhardt's.}}$$

Zur Darstellung desselben wird durch das salzsaure Salz Reiset's, das man in Wasser vertheilt und zum Sieden erhitzt, so lange ein Strom von Chlorgas geleitet, bis die blafsgelbe Farbe desselben in eine citronengelbe übergegangen ist, und ein Tropfen der Flüssigkeit unter dem Mikroscop nur *gelbe* Krystalle von zweifach salzsaurem Platinamin erkennen läfst.

Das Salz ist in kaltem Wasser ganz unlöslich, in kochendem nur sehr wenig löslich.

Die Analyse führte zu der folgenden procentischen Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
Pt	99	52,94	52,67	52,88
H_3	3	1,60	1,77	—
Cl_2	71	37,97	38,09	—
N	14	7,49	7,43	—
	187	100,00	99,96.	

Gerhardt leitet hieraus seinen Ansichten gemäfs die ungewöhnliche Formel $NH\,pt_2$, 2 H Cl ab, wonach die Verbindung als ein *saures* salzsaures Salz betrachtet werden mufs.

Durch Kochen mit Ammoniak wird es vollkommen gelöst; die Lösung liefert beim Verdunsten einen gelben krystallinischen Niederschlag von zweifach salzsaurem Diplatinamin, d. i. das salzsaure Salz von Gros :

$$NH\,pt_2,\ 2\,H\,Cl + NH_3 = N_2\,H_4\,pt_2,\ 2\,H\,Cl.$$

Weder concentrirte Salpetersäure, noch Schwefelsäure greifen das zweifach salzsaure Platinamin beim Kochen an. Mit Kalilauge giebt es sowohl in der Kälte, als in der Wärme keine Entwicklung von Ammoniak. In der kochenden Kalilauge löst es sich zu einer goldgelben Lösung. Säuren fällen daraus einen schmutziggelben Niederschlag, der kein Platinamin mehr ist, aber nicht weiter untersucht wurde.

Neutrales salpetersaures Platinamin. — Zur Darstellung desselben kocht man das vorhergehende Salz mit überschüssigem salpetersauren Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag von Chlorsilber erfolgt. Aus der kochend filtrirten Lösung scheidet sich das Salz beim Erkalten in Form eines gelben, krystallinischen Sandes ab.

Das Salz löst sich nur wenig in kaltem Wasser. Die Lösung ist schwach gelblich und röthet das Lackmuspapier.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden		
Pt	99	46,47	46,33	46,33	46,27
H_6	6	2,81	—	2,84	3,03
N_2	28	13,14	—	13,00	—
O_{10}	80	37,58	—	37,83	—
	213	100,00		100,00.	

Gerhardt leitet daraus die Formel $NH\,pt_2$, HO, NO_5 + 4 aq. ab.

In der Kälte wird das Salz nicht durch Salzsäure verändert; beim schwachen Erwärmen damit wird zweifach salzsaures Platinamin gefällt.

Zweifach salpetersaures Platinamin. — Man erhält dasselbe, indem man das vorhergehende neutrale Salz mit einem Ueberschufs von Salpetersäure abdampft. Die Flüssigkeit erstarrt, nachdem der gröfste Theil der überschüssigen Salpetersäure verflüchtigt ist, zu einem Brei von Krystallen. Dieselben werden durch Waschen mit kaltem Wasser, in welchem sie unlöslich sind, gereinigt.

Das Salz bildet im trocknen Zustand ein gelbes Pulver, das sich selbst in heifsem Wasser nur wenig löst; es löst sich dagegen leicht in salpetersäurehaltigem Wasser, aus dessen heifsgesättigter Lösung es sich beim Erkalten krystallinisch absetzt.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden	
Pt	99	41,25	41,17	41,25
H_3	3	1,25	1,40	—
N_3	42	17,50	17,42	—
O_{12}	96	40,00	39,85	—
	240	100,00	100,00.	

Gerhardt berechnet hieraus die Formel

$$NH\,pt_2,\ 2\,HO,\ 2\,NO_5.$$

Neutrales oxalsaures Platinamin. — Durch doppelte Umsetzung aus dem neutralen salpetersauren Salz mittelst oxal-

saurem Ammoniak erhalten. Man reinigt den gelben krystallinischen Niederschlag durch Auflösen in heifsem Wasser und Erkaltenlassen, wobei das Salz in Blättchen anschiefst.

Bei 120° getrocknet gab es folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden
Pt_2	198	53,22	53,16
C_4	24	6,45	6,19
H_{10}	10	2,68	2,92
N_2	28	7,52	7,93
O_{14}	112	30,13	29,80
	372	100,00	100,00.

Dieselben führen zu der Formel

$$2\,NH\,pt_2,\ C_4\,H_2\,O_8 + 6\,aq.$$

Das Salz explodirt beim Erhitzen für sich, wie oxalsaures Silberoxyd.

Doppeltschwefelsaures Platinamin. — Man bekommt dasselbe, wenn man die reine Basis in verdünnter Schwefelsäure löst, eindampft und mit Alkohol behandelt, in welchem es unlöslich ist. Nach dem Trocknen stellt es ein gelbes, sauerschmeckendes Pulver dar.

Die Analyse führte zu folgender Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
Pt	99	46,69	46,00
H_3	3	—	—
N	14	—	—
S_2	32	—	—
O_8	64	—	—
	212.		

Platinamin. — Man erhält nach Gerhardt die freie Base, indem man das neutrale salpetersaure Salz mit Ammoniak kocht. Beim Erkalten scheidet sie sich in glänzenden gelben Krystallen an der Wand des Gefäfses ab. Das Platinamin ist in reinem Wasser kaum löslich. Bei 130° C. verliert es nichts an seinem Gewicht.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden
Pt	99	66,00	65,66
H_5	5	3,33	3,36
N	14	9,33	9,70
O_4	32	21,34	21,18
	150	100,00	100,00.

Diese Zahlen entsprechen der Formel $NH\ pt_2 + 4$ aq.

Diplatinamin. — Es ist Gerhardt noch nicht gelungen, das Diplatinamin aus den Gros'schen und Raewsky'schen Salzen, in denen er dasselbe annimmt, zu isoliren. Es bildet nach ihm 3 Reihen von Salzen, nämlich neutrale, 1½- und 2fachsaure.

Die Salze von Gros sind nach Gerhardt zweifachsaure, die Raewsky'schen 1½fachsaure Salze des Diplatinamins. Dasselbe besitzt grofse Neigung, sich mit 2 verschiedenen Säuren zu Doppelverbindungen zu verbinden. Gerhardt stellt die Salze von Gros und Raewsky folgendermafsen nebeneinander:

Salze von Gros.	Salze von Raewsky.
$N_2\ H_4\ pt_2,\ 2\ Ac\ H$	$N_2\ H_4\ pt_2,\ 2\ Ac\ H$
$N_2\ H_4\ pt_2,\ 2\ Cl\ H$	$N_2\ H_4\ pt_2,\ \ Cl\ H$

Zweifach salzsaures Diplatinamin. — Gerhardt hat dieses zuerst von Gros entdeckte Salz von Neuem nach verschiedenen Methoden dargestellt und der Analyse unterworfen :

I. wurde erhalten durch Fällung von Raewsky's salpetersaurem Salz mittelst Salzsäure;

II. durch Behandlung des zweifach salzsauren Platinamins mit Ammoniak.

	berechnet		gefunden Gerhardt I.	Gerhardt II.	Raewsky	
Pt	99	48,53	48,50	48,33	47,30	47,10
H_6	6	2,99	3,06	3,18	2,66	2,70
Cl_2	71	34,80	—	—	31,30	32,00
N_2	28	13,68	—	—	13,40	13,50
	204	100,00			100,00	100,00.

Sesquisalpeter-salzsaures Diplatinamin. — Gerhardt erhielt dasselbe, indem er eine Lösung von doppeltsalzsaurem Diplatinamin mit einem geringen Ueberschufs von salpetersaurem Silberoxyd kochte. Die heifs filtrirte Lösung setzte beim Erkalten eine gelblich krystallinische Masse ab, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden	
Pt_2	198	44,75	44,67	44,67
H_{18}	13	2,93	2,94	—
Cl	35,5	8,02	8,24	8,00
N_6	84	18,98	18,92	—
O_{14}	112	25,32	25,23	—
	442,5	100,00	100,00.	

Gerhardt betrachtet hiernach das Salz als eine Verbindung von gleichen Aequivalenten saurem salpetersauren Salz und neutralem salzsauren Salz :

$$\left.\begin{matrix} N_2\ H_4\ pt_2,\ 2\ NH\ O_6 \\ N_2\ H_4\ pt_2,\ H\ Cl \end{matrix}\right\} + 2\ HO.$$

Gerhardt hält dieses Salz für identisch mit einem der salpetersauren Salze Raewsky's, für welches dieser Chemiker die folgende Zusammensetzung giebt :

	berechnet	gefunden			
Pt_2	43,96	43,49	43,82	44,17	44,10
H_{12}	2,67	2,72	2,76	2,73	2,73
Cl	7,89	7,65	7,68	8,00	8,00
N_6	18,72	20,57	20,40	19,54	19,00
O_{15}	26,76	25,42	25,50	25,46	26,17.

Sesquichlorwasserstoff-oxalsaures Diplatinamin. — Durch Mischung einer warmen Lösung des vorhergehenden Salzes mit oxalsaurem Ammoniak als gelblichweifser krystallinischer Niederschlag erhalten.

Das Salz enthielt, bei 120° getrocknet :

	berechnet		gefunden
Pt_2	198	48,70	48,33
C_4	24	5,90	5,64
H_{13}	13	3,20	3,33
Cl	35,5	8,73	—
N_4	56	13,77	—
O_{10}	80	19,70	—
	406,5	100,00.	

Gerhardt versuchte vergebens, aus dem doppeltsalzsauren Diplatinamin (salzsaures Salz von Gros) durch Erhitzen mit starker Schwefelsäure ein chlorfreies Salz zu erhalten. Es resultirte ein Salz ganz von der Zusammensetzung des schwefelsauren Salzes von Gros oder doppeltschwefel-salzsaures Salz nach seiner Bezeichnung. Eine Platinbestimmung gab 45,21 pC. statt 45,58 pC. Platin.

Zweifach salzsaures Diplatinamin-Platinchlorid. — Gerhardt erhielt dasselbe durch Einwirkung von Chlor auf das grüne Salz von Magnus. Er betrachtet letzteres als eine Verbindung von salzsaurem Diplatosamin mit Platinchlorür $N_2 H_5 Pt$, $P Cl_2 H$. Bei der Behandlung mit Chlor geht dasselbe zunächst in eine Zwischenstufe über, die G. als Diplatosamin-Platinchlorid bezeichnet; bei längerer Einwirkung entsteht hieraus das zweifach salzsaure Diplatinamin-Platinchlorid:

1) $\underbrace{2\,(Pt\,Cl,\,NH_3)}_{\text{grünes Salz von Magnus.}} = N_2H_5Pt,\,Pt\,Cl_2\,H + Cl = N_2H_5Pt,\,Pt\,Cl_2H$

2) $\underbrace{N_2\,H_5\,Pt,\,Pt\,Cl_2\,H}_{\text{Salzsaures Diplatosamin-Platinchlorid.}} + Cl = \underbrace{\begin{matrix} Pt\,Cl_3\,H \\ Cl\;\;H \end{matrix}\Big\}\,N_2\,H_4\,pt_2}_{\text{Zweifach salzsaures Diplatinamin-Platinchlorid.}}$

Das Zwischenproduct $N_2\,H_5\,Pt,\,Pt\,Cl_2\,H$ ist bereits von Reiset beschrieben und analysirt worden. Gerhardt erhielt folgende Zahlen:

	berechnet		gefunden
Pt_2	198	58,49	58,33
H_6	6	1,77	1,87
Cl_3	106,5	—	—
N_2	28	—	—

Die Analyse des zweifach salzsauren Diplatinamin-Platinchlorids ergab folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
Pt_2	198	51,69	51,50
H_7	7	1,82	1,96
Cl_4	142	37,07	37,23
N_2	28	7,31	7,60
O	8	2,11	—
	383	100,00,	

entsprechend der Formel

$$N_2 H_4 pt_2, 2 H Cl + Pt Cl_2.$$

Das Salz ist hiernach isomer mit dem ganz gleich zusammengesetzten salzsauren Platinamin, das sich wie dieses durch die empirische Formel $Pt Cl_2 N H_3$ darstellen läfst. In gleicher Weise ist nach Gerhardt das grüne Magnus'sche Salz mit dem salzsauren Platosamin isomer; die Zusammensetzung beider wird durch die Formel $Pt Cl, NH_3$ ausgedrückt.

Sesquisalpetersaures Diplatinamin. — Dieses Salz erhält man, wenn man salpetersaures Diplatosamin so lange mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Das so erhaltene himmelblaue Pulver wird in kochendem Wasser gelöst, woraus es sich beim Erkalten in farblosen Krystallen abscheidet.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden
Pt_2	198	42,21	42
H_{13}	13	2,77	2,88
N_7	98	20,90	21,18
O_{20}	160	34,12	33,94
	469	100,00.	

Diesen Zahlen entspricht die Formel

$$2\ N_2\ H_4\ pt_2,\ 3\ NO_6\ H + 2\ aq.$$

Neutrales salpetersaures Diplatinamin. — Dasselbe setzt sich als amorphes weifses Pulver ab, wenn das vorhergehende Salz mit Ammoniak gekocht wird. Leicht löslich in heifsem, wenig löslich in kaltem Wasser.

Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden
Pt	99	46,69	46,33
H_7	7	3,30	3,32
N_3	42	19,81	20,24
O_8	64	30,20	30,11
	212	100,00	100,00,

entsprechend der Formel $N_2\ H_4\ pt_2,\ NO_6\ H + 2\ aq.$

Sesquisalpeter-oxalsaures Diplatinamin. — Durch Fällung von sesquisalpetersaurem Diplatinamin mittelst oxalsaurem Ammoniak erhalten. Weifse, in heifsem, wie in kaltem Wasser unlösliche Flocken.

Bei 130° getrocknet lieferte es folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden
Pt_2	198	45,72	45,50
C_4	24	5,54	5,53
H_{12}	13	3,00	3,03
N_5	70	16,16	16,19
O_{18}	128	29,58	29,75
	433	100,00	100,00,

entsprechend : $\left.\begin{matrix} N_2\ H_4\ pt_2,\ C_4\ H_2\ O_8 \\ N_2\ H_4\ pt_2,\ N\ H\ O_6 \end{matrix}\right\} + 2\ aq.$

Ueber die dem Ammoniak homologe Reihe von Basen.

Ad. Wurtz hat in einer ausführlichen Abhandlung *) die Resultate niedergelegt, die er bei weiterer Verfolgung seiner interessanten Entdeckungen erhalten hat. Wir tragen aus derselben dem bereits früher nach vorläufigen Mittheilungen gegebenen Bericht **) das Fehlende nach.

Wurtz bezeichnet seine Basen mit dem allgemeinen Namen *zusammengesetzte Ammoniake* (ammoniaques composées) und lehrt folgende verschiedene Bildungsweisen derselben kennen:

1) durch Einwirkung von Kali auf die cyansauren Aether,

2) durch Einwirkung von Kali auf die den vorhergehenden polymeren cyanursauren Aether,

3) durch Einwirkung von Kali auf die dem Harnstoff homologen Verbindungen.

Hofmann ***) hat eine vierte interessante Bildungsweise derselben in der Einwirkung von Ammoniak auf die Brom- und Jodwasserstoffäther gefunden, und Strecker hat kürzlich gezeigt †), dafs durch Zersetzung der von ihm entdeckten Aethaminschwefelsäure mittelst Kali ebenfalls Aethylamin erhalten wird.

Diesen Entstehungsweisen aus künstlichen Producten fügen sich noch die Beobachtungen Anderson's ††), Rochleder's und Wertheim's †††) hinzu, von denen ersterer das offenbar hierher gehörende Petinin ($C_8 H_{11} N$) ††††) aus dem Thieröl,

---

*) Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXX, 443.

**) Diese Annalen LXXI, 326.

***) Ebendaselbst LXXIII, 117.

†) Ebendas. LXXV, 46.

††) Ebendas. LXXVII, 378.

†††) Ebendas. LXXIII, 206.

††††) Ebendas. LXXVII, 3[illegible]

letztere Methylamin und Propylamin als Zersetzungsproducte von natürlichen organischen Basen durch Chlor und Kali erhielten.

Darstellung und Eigenschaften des Methylamins. — Die Darstellungsmethode des Methylamins im Gaszustande ist bereits früher beschrieben worden *).

Das Methylamingas verdichtet sich einige Grad unter Null zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit. Ein Volum Wasser löst bei 12°,5 1153,9 Volum des Gases. Letztere Zahl übersteigt beträchtlich die von Wurtz früher gegebene; er erklärt das damals angewandte Gas für nicht ganz rein. Bei 25° nimmt das Wasser nur das 959fache seines Volums auf.

Die Dampfdichtebestimmungen des Methylamins, von Herrn Izarn bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, gaben folgende Zahlen :

1) Gewicht der Substanz: 0,402 Grm. Berechnete Dampfdichte für 4 Volumen = 1,0733.

	Volum	Temp.	Druck	Dampfdichte
I.	290,2 CC.	7°,40	763,56 mm.	1,0951
	230,4 „	7°,40	952,73 „	1,1055
II.	350,0 „	26°,91	683,76 „	1,0840
	290,2 „	26°,86	822,09 „	1,0873
	230,4 „	26°,78	1029,20 „	1,0935
III.	350,0 „	36°,32	706,19 „	1,0823
	290,2 „	36°,30	849,48 „	1,0849
IV.	350,0 „	43°,41	723,77 „	1,0800
	290,2 „	43°,41	870,32 „	1,0832
V.	350 „	26°,91	683,76 „	1,0840
	„	36°,32	706,19 „	1,0823
	„	43°,41	723,77 „	1,0800
VI.	290,2 „	7°,40	763,56 „	1,0951
	„	26°,86	822,09 „	1,0873
	„	36°,30	849,48 „	1,0849
	„	43°,41	870,32 „	1,0832
VII.	230,4	7°,40	952,73 „	1,1055
	„	26°,78	1029,20 „	1,0935.

*) Diese Annalen LXXI, 336.

Diese Bestimmungen bestätigen zugleich auch für das Methylamin die allgemeine Beobachtung, dafs das spec. Gewicht eines Dampfes um so gröfser ist, je niedriger die Temperatur, bei der dasselbe bestimmt wird.

Durch Erhitzen mit metallischem Kalium wird das Methylamingas zersetzt. Wurtz benutzte diese Zersetzung zur Analyse desselben *). 4 Volum Methylamingas liefern 10 Volum Wasserstoff. Wurtz schliefst aus der anfänglichen geringen Volumveränderung, dafs sich hierbei als Zwischenproduct die dem Kaliumamid entsprechende Verbindung $C_2 (H_4 K) N$ bilde, hat indefs keine genaueren Versuche hierüber angestellt.

Wirkung der Wärme auf das Methylamin. — Leitet man das Methylamingas durch eine zum Rothglühen erhitzte, mit Porcellanstücken gefüllte Porcellanröhre, so erleidet es vollkommene Zersetzung. Es zerfällt in Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Cyanwasserstoff und Cyanammonium, entsprechend der Formel

$$3\ C_2\ H_5\ N = N H_4,\ C_2\ N + H\ C_2\ N + C_2\ H_4 + 6\ H.$$

In einem Versuche, bei welchem das gebildete Cyanammonium durch vorgeschlagenes Wasser absorbirt wurde, erhielt Wurtz ein Gas von folgender Zusammensetzung:

Cyanwasserstoff	13,77
Wasserstoff	71,08
Kohlenwasserstoff	14,37
	99,22.

Einwirkung von Chlor und Brom auf das Methylamin. — Chlor und Brom wirken in derselben Weise auf das Methylamin; es bilden sich neben chlor- oder bromwasserstoffsaurem Methylamin den später zu beschreibenden Aethylverbindungen analoge Substitutionsproducte.

Einwirkung des Jods auf Methylamin. — Jod wirkt augenblicklich auf eine Lösung von Methylamin und liefert unter Bil-

*) Diese Annalen LXXI, 337.

dung von jodwasserstoffsaurem Salz eine granatrothe Verbindung, deren Zusammensetzung sich durch die Formel C_2 (H_3 J_2) N ausdrückt und Methylamin ist, in welchem 2 Aeq. Wasserstoff durch Jod ersetzt sind. Wurtz nennt dasselbe Bijodmethylamin. Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden		
C_2	12	4,27	—	—	4,12
H_3	3	1,06	—	—	1,57
J_2	252	89,32	90,35	88,70	—
N	14	5,35	—	—	—
	281	100,00.			

Beim Erhitzen wird es ohne Explosion zersetzt. Durch Behandlung mit Kali erhält man neben Jodkalium eine Substanz von sehr durchdringendem Geruch und Flocken eines gelben Körpers, der nicht weiter untersucht wurde, aber kein Jodoform ist.

Salzsaures Methylamin, C_2 H_5 N, H Cl. — Durch Sättigung von wässerigem Methylamin mit Salzsäure erhalten. Zur Darstellung von wässerigem Methylamin destillirt Wurtz cyanursaures Methyloxyd mit Kali. Die Zersetzung geschieht in einem Kolben mit nach oben gerichtetem Kühlrohr, so dafs das verdichtete Wasser zurückfliefst. Das entwickelte Methylamingas wird in ein Gefäfs mit Wasser geleitet. Die Zersetzung dauert sehr lange, sie geht bedeutend rascher, wenn statt Kalilauge festes Kalihydrat genommen wird.

Die mit Salzsäure gesättigte, zur Trockne verdampfte Masse wird in kochendem Alkohol gelöst. Das salzsaure Salz krystallisirt beim Erkalten in schönen grofsen Blättern. Es ist an feuchter Luft zerfliefslich und schmilzt, zum Unterschied vom salzsauren Aethylamin, erst über 100°. Bei höherer Temperatur sublimirt es.

Wurtz hat vergebens versucht, ein dem Ammoniumamalgam entsprechendes Methylammoniumamalgam zu erhalten. Weder

durch Behandlung mit Kaliumamalgam noch mit Hülfe eines galvanischen Stroms konnte er dahin gelangen.

	berechnet		gefunden
C_2	12,0	17,77	17,45
H_6	6,0	8,88	8,78
Cl	35,5	52,52	52,45
N	14,0	20,83	—
	67,5	100,00.	

Salzsaures Methylamin-Goldchlorid, $C_2 H_5 N$, H Cl, Au Cl_3. — Eine Lösung von salzsaurem Methylamin giebt mit Goldchlorid keinen Niederschlag; erst nach dem Abdampfen scheidet die Mischung schöne, goldgelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Nadeln aus.

	berechnet		gefunden	
C_2	12	3,21	—	3,03
H_6	6	1,60	—	1,60
Cl_4	142	38,07	37,82	—
Au	199	53,35	—	—
N	14	3,77	—	—
	373	100,00.		

Salzsaures Methylamin-Quecksilberchlorid. — Durch Abdampfen einer Mischung von gleichen Aequivalenten salzsaurem Methylamin und Quecksilberchlorid erhalten. Bildet voluminöse Krystalle.

Bromwasserstoffsaures Methylamin, $C_2 H_5 N$, H Br. — Wurtz erhielt dieses Salz gelegentlich bei der Behandlung von Methylamin mit Brom. Es löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterer Lösung in grofsen glänzenden Blättern. Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden
C_2	12,0	10,87	10,89
H_6	6,0	5,43	5,65
N	14,0	12,68	—
Br	78,4	71,02	—
	110,4	100,00.	

Jodwasserstoffsaures Methylamin. — Farbloses zerfliefsliches Salz, das an der Luft zersetzt und braun wird. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salpetersaures Methylamin, $C_2 H_6 N, HO, NO_5$. — Durch Sättigung von wässerigem Methylamin mit Salpetersäure erhalten. Gradrhombische Prismen. Das Salz zerfliefst an der Luft und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol.

	berechnet		gefunden
C_2	12	12,77	12,22
H_6	6	6,38	6,44
N_2	28	29,79	—
O_6	48	51,06	—
	94	100,00.	

Schwefelsaures Methylamin. — Wurtz konnte dasselbe nicht krystallisirt erhalten. Es löst sich leicht in Wasser, ist dagegen unlöslich in Alkohol.

Durch Abdampfen einer Lösung des schwefelsauren Salzes mit cyansaurem Kali erhielt Wurtz einen, dem gewöhnlichen Harnstoff entsprechenden *Methylaminharnstoff*. Derselbe giebt mit Salpetersäure ein krystallisirbares Salz.

Kohlensaures Methylamin. — Man erhält dasselbe durch Destillation des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Kalk theils als wasserfreies Salz in fester Form, theils als eine concentrirte Lösung von wasserhaltigem Salz. Wird die dickflüssige Lösung des letzteren sehr stark abgekühlt, so scheiden sich daraus harte Krystalle von wasserhaltigem Salz ab, denen indefs etwas wasserfreies Salz beigemischt ist. Die Analyse desselben gab folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden	
C_2	18	29,03	30,8	32,1
H_6	6	9,67	9,4	9,6
O_2	24	38,71	—	—
N	14	22,59	—	—
	62	100,00.		

Einwirkung von Methylamin auf Platinchlorür. — Durch Behandlung von in Wasser aufgeschlemmtem Platinchlorür mit einer concentrirten Lösung von Methylamin erhielt Wurtz unter Wärmeentwicklung ein unlösliches, grünes Pulver, das dem grünen Salz von Magnus vollkommen entspricht. Es besitzt die Formel 2 (Pt Cl, C_2 H_5 N). Die Analyse ergab 59,75 pC. Platin. Die Berechnung verlangt 59,72 pC.

Durch Kochen der grünen Verbindung mit Salpetersäure erhielt Wurtz neben Fällung eines grauen Pulvers (wahrscheinlich Platin) eine gelbe Lösung, die nach hinreichender Concentration Krystalle eines Salzes absetzte, das er für analog dem Gros'schen Salz hält, indefs aus Mangel an Substanz nicht weiter untersucht hat.

Die der ersten Reiset'schen Base entsprechende Methylaminverbindung erhält man nach Wurtz mit Leichtigkeit durch Erwärmen des grünen Salzes mit überschüssigem Methylamin. Wurtz nimmt dasselbe, um den Verlust von Methylamin zu vermeiden, in einem zugeschmolzenen Gefäfs im Wasserbade vor. Das grüne Salz löst sich nach und nach bis auf einen geringen schwarzen Rückstand auf. Die zu Syrupconsistenz abgedampfte Lösung liefert Krystalle des in Wasser sehr leichtlöslichen Salzes. Zur Reinigung werden dieselben aus Weingeist, in dem sie schwerer löslich sind, umkrystallisirt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	berechnet		gefunden		
C_4	24,0	12,28	—	12,28	12,36
H_{10}	10,0	5,09	—	5,00	5,22
Pt	98,6	50,28	50,00	—	—
Cl	35,5	18,10	—	—	—
N_2	28,0	14,25	—	—	—
	196,1	100,00,			

entsprechend der Formel

$$C_4\ H_9\ Pt\ N_2,\ H\ Cl = \left\{\begin{matrix} C_2 \\ C_2 \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} H_5 \\ H_4 \\ Pt \end{matrix}\right\} \left\{\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\right\},\ H\ Cl.$$

Wird das Salz auf 160° erhitzt, so verliert es Methylamingas und giebt nun beim Wiederauflösen ein zweites, etwas schwerer lösliches Salz. Wurtz hat dasselbe bis jetzt nicht weiter untersucht.

Oxalsaures Methylamin, $C_2\ H_5\ N,\ C_2\ H\ O_4$. — Durch Sättigung von Oxalsäure mit Methylamin erhalten. Krystallisirt nur schwierig und löst sich leicht in Wasser.

Die Analyse gab einen Gehalt von 59,6 pC. Oxalsäure. Die Formel $C_2\ H_5\ N,\ C_2\ H\ O_4$ verlangt 59,2 pC. Durch trockne Destillation liefert es Wasser und Methyloxamid, das sich in dem Hals der Retorte in langen feinen Nadeln absetzt.

Methyloxamid, $C_4H_4NO_2$. — Man erhält dasselbe leichter, indem man Oxaläther mit Methylamin versetzt. Weifse feine Nadeln, die sich mit Leichtigkeit in heifsem Wasser lösen, und daraus beim Erkalten in grofsen Spiefsen anschiefsen. Wird durch Alkalien leicht zersetzt.

Die Analyse gab :

	gefunden		berechnet
C_4	24	41,37	41,25
H_4	4	6,89	6,99
N	14	24,13	—
O_2	16	27,61	—
	58	100,00.	

Saures oxalsaures Methylamin. — Zur Darstellung desselben versetzt man das neutrale Salz mit ebenso viel Säure, als es schon enthält. Krystallisirt aus alkoholischer Lösung in Form von kleinen Lamellen.

Methyloxaminsäure. — Aus dem vorhergehenden Salz durch Erhitzen auf ganz gleiche Weise erhalten, wie man die Oxaminsäure aus dem sauren oxalsauren Ammoniak darstellt.

Die Methyloxaminsäure sublimirt zum Theil in den Hals der Retorte, zum Theil erhält man sie im Rückstand. Sie ist stets mit etwas Methyloxamid verunreinigt, das sich in Folge des Verlustes von Oxalsäure bildet. Zur Trennung von demselben wird die Säure mit Kreide gesättigt und das erhaltene, sehr beständige Kalksalz so lange erhitzt, bis sich alles Methyloxamid verflüchtigt hat. Durch Krystallisation aus heifsem Wasser erhält man das Kalksalz in hübschen Krystallen. Die Analyse gab:

	berechnet		gefunden
C_6	36	29,50	29,26
H_4	4	3,27	—
N	14	11,47	—
O_5	40	32,81	—
CaO	28	22,95	23,00
	122	100,00.	

Darstellung und Eigenschaften des Aethylamins. — Die Darstellung des Aethylamins ist dieselbe, wie die des Methylamins, nur dafs man, da dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, kein Wasser vorzuschlagen hat.

Das wasserfreie Aethylamin siedet bei 18°,7. In einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure wird es nicht fest. Sein spec. Gew. beträgt bei 8° 0,6964.

Die Bestimmung der Dampfdichte, von Herrn Izarn ausgeführt, gab folgende Zahlen:

Gewicht der Substanz 0,627 Grm. Berechnete Dampfdichte für 4 Volum = 1,5568.

Volum	Temp.	Druck	Dampfdichte
350,0 CC.	27°,36	729,91 mm	1,5867
290,2 „	27°,36	875,91 „	1,5940
350,0 „	35°,93	753,30 „	1,5803
290,2 „	35°,95	904,19 „	1,5880
230,4 „	35°,84	1128,00 „	1,6027

Volum	Temp.	Druck	Dampfdichte
350,0 CC.	43°,36	773,04 mm.	1,5767
290,2 „	43°,39	928,14 „	1,5840
230,4 „	43°,97	1161,10 „	1,5977
350,0 „	48°,75	787,13 „	1,5747
290,2 „	48°,98	946,02 „	1,5813
230,4 „	49°,08	1182,20 „	1,5943
350,0 „	55°,23	803,86 „	1,5728
290,2 „	55°,28	966,33 „	1,5782
230,4 „	55°,13	1206,25 „	1,5917
350,0 „	27°,36	729,91 „	1,5867
„	35°,93	753,30 „	1,5803
„	43°,36	773,04 „	1,5767
„	48°,75	787,13 „	1,5747
„	55°,23	803,86 „	1,5728
290,2 „	27°,36	875,91 „	1,5940
„	35°,95	904,19 „	1,5880
„	43°,39	928,14 „	1,5840
„	48°,98	946,02 „	1,5813
„	55°,28	966,33 „	1,5782
230,4 „	35°,84	1128,00 „	1,6027
„	43°,97	1161,20 „	1,5977
„	49°,08	1182,10 „	1,5943
„	55°,13	1206,25 „	1,5917.

Das wasserfreie Aethylamin mischt sich mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung. Die Lösung besitzt eine etwas ölichte Beschaffenheit. Das Aethylamin verhält sich gegen die Metallsalze im Allgemeinen wie das Methylamin *). Kupferoxyd löst sich in ersterem etwas schwieriger, als in letzterem. Bemerkenswerth ist die Löslichkeit der Thonerde in Aethylamin.

*) Diese Annalen LXXI, 398.

Wurtz glaubt, dafs es sich mit Vortheil zur Scheidung dieser Erde vom Eisenoxyd werde anwenden lassen.

Das Aethylamin treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, so dafs man beim Abdampfen von Salmiak mit einem Ueberschufs von Aethylamin reines salzsaures Aethylamin erhält. Ein Gemisch von Ammoniak und Aethylamin läfst sich daher durch fractionirte Sättigung und Destillation scheiden.

Einwirkung der Wärme auf das Aethylamin. — Werden die Dämpfe von Aethylamin durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet, so wird es zersetzt. Es bildet sich Blausäure, Ammoniak und ein permanentes Gas. Letzteres besteht gröfstentheils aus Wasserstoff und enthält nur Spuren von Kohlenwasserstoff und Stickgas beigemengt.

Einwirkung des Chlors auf Aethylamin. — Chlorgas wirkt augenblicklich auf das Aethylamin. Es bildet sich unter Erwärmung und unbedeutender Entwicklung von Stickgas salzsaures Aethylamin und zweifach gechlortes Aethylamin.

$$2\ C_4\ H_7\ N + 3\ Cl = C_4 H_7\ N,\ Cl\ H + C_4 \left\{\begin{matrix} H_5 \\ Cl_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Zur Gewinnung des zweifach gechlorten Aethylamins bringt Wurtz eine verdünnte Lösung von Aethylamin in ein Glasrohr, an dessen unteres Ende ein engeres, unten zugeschmolzenes Glasrohr angelöthet ist und leitet einen Strom von Chlorgas durch die Lösung. Das zweifach gechlorte Aethylamin fällt in ölförmigen Tropfen zu Boden und sammelt sich in der engen Röhre, wodurch es der weiteren Einwirkung des Chlors, die es zersetzen würde, entzogen wird. Das gelbliche Product wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt.

Das zweifach gechlorte Aethylamin siedet bei 91°. Seine Dämpfe reizen zu Husten und Thränen und detoniren beim Erhitzen.

Durch Alkalien wird es nach und nach zersetzt. Es bildet sich Ammoniak, Essigsäure und Chlormetall nach der folgenden Gleichung :

$$C_4 H_3 Cl_2 N + 3 KO + HO = KO, C_4 H_3 O_3 + N H_3 + 2 K Cl.$$

Die Analyse des zweifach gechlorten Aethylamins gab folgende Resultate :

	berechnet		gefunden		
C_4	24	21,05	21,12	—	—
H_5	5	4,38	4,51	—	—
Cl_2	71	62,28	—	62,07	62,50
N	14	12,29	—	—	—
	114	100,00,			

entsprechend der Formel $C_4 H_5 Cl_2 N$.

Das zweifach gechlorte Aethylamin hat seine basischen Eigenschaften gänzlich eingebüfst. Wurtz schliefst hieraus und dem entgegengesetzten Verhalten der Chlorsubstitutionsproducte des Anilins, von denen sogar das Trichloranilin noch basische Eigenschaften besitzt, dafs in dem zweifach gechlorten Aethylamin die beiden basischen Aequivalente Wasserstoff durch Chlor ersetzt seyen, während sich in den gechlorten Anilinverbindungen das Chlor auf das basische Radical Phenyl geworfen habe.

Einwirkung des Broms auf Aethylamin. — Das Brom liefert ein dem vorhergehenden ganz ähnliches Substitutionsproduct. Dasselbe ist in der Lösung des zugleich gebildeten bromwasserstoffsauren Salzes ziemlich leicht löslich. Durch Schütteln mit Aether kann es daraus ausgezogen werden.

Einwirkung des Jods auf Aethylamin. — Das Jod wirkt augenblicklich auf eine Aethylaminlösung. Die Flüssigkeit färbt sich schwarzblau und es bildet sich neben jodwasserstoffsaurem Salz ein Substitutionsproduct von sehr unbeständigem Charakter. Beim Destilliren entwickelt es Jod und läfst einen Rückstand von Kohle. Durch Alkalien wird es zersetzt und liefert neben

jodwasserstoffsaurem und jodsaurem Salz einen gelben krystallinischen Körper, dessen Analyse keine übereinstimmenden Resultate gab.

Die Analyse des Jodäthylamins gab folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden			
C_4	24	8,13	8,28	7,90	8,33	—
H_5	5	1,69	2,03	1,98	1,80	—
J_2	252	85,42	—	—	—	86,38
N	14	4,76	—	—	—	—
	295	100,00,				

entsprechend der Formel C_4 H_5 J_2 N.

Salzsaures Aethylamin, C_4 H_7 N, H Cl. — Durch Sättigung von wässerigem Aethylamin mit Salzsäure erhalten. Zur Darstellung des wässerigen Aethylamins zersetzt Wurtz cyansaures Aethyloxyd mittelst Kali. Die Reaction geht in der Kälte unter Wärmeentwicklung vor sich. Das Gefäfs mufs daher in eine Kältemischung gestellt werden. Nachdem die Zersetzung beendigt ist, leitet er die Dämpfe mittelst eines doppeltgebogenen Rohrs in eine Vorlage mit Wasser.

Die Krystalle des salzsauren Aethylamins schmelzen bei 76—80° und erstarren beim Erkalten zu einer halbdurchsichtigen krystallinischen Masse. Wird dieselbe bis zu 315—320° erhitzt, so stöfst sie Dämpfe aus und erstarrt nun beim Erkalten zu einer milchweifsen, vollkommen unkrystallinischen Masse. Das auf solche Weise umgewandelte Salz besitzt einen bedeutend höheren Schmelzpunkt und wird erst bei 260° wieder flüssig.

Mit Kaliumamalgam behandelt entwickelt das Salz Wasserstoff und giebt Aethylamin. Es bildet sich kein Aethylaminamalgam.

	berechnet		gefunden	
C_4	24,0	29,44	28,93	29,52
H_8	8,0	9,81	9,94	9,99
Cl	35,5	43,53	43,58	—
N	14,0	17,20	—	—
	81,5	100,00.		

Salzsaures Aethylamin-Quecksilberchlorid, $C_4 H_7 N, H Cl, Hg Cl$. — Durch Mischung von gleichen Aequivalenten Quecksilberchlorid und salzsaurem Aethylamin erhalten. Es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in kleinen weifsen Flitterchen aus.

	berechnet		gefunden
C_4	24	11,01	11,01
H_8	8	3,67	3,88
Cl_2	71	32,56	32,71
Hg	101	46,33	—
N	14	4,43	—
	218	100,00.	

Salzsaures Aethylamin-Goldchlorid, $C_4 H_7 N, H Cl + Au Cl_3$. Wie das vorhergehende Salz erhalten. Schöne goldgelbe Prismen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

	berechnet		gefunden
C_4	24	6,20	6,21
H_8	8	2,06	2,38
Cl_4	142	36,69	36,83
Au	199	51,42	51,39
N	14	3,63	—
	387	100,00.	

Kohlensaures Aethylamin. — Erhitzt man ein trocknes Gemisch von salzsaurem Aethylamin und kohlensaurem Natron, so erhält man anfangs ein weifses Pulver, später eine Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Wurtz erhielt von dem zwischen Papier gepreßten Salz Zahlen, die sehr nahe mit der Formel $C_4 H_7 N$, HO, CO_2 stimmen.

Das Salz löst kohlensaures Kupferoxyd und Zinkoxyd auf.

Wasserfreies kohlensaures Aethylamin, $C_4 H_7 N$, CO_2. — Wurtz erhielt diese Verbindung, indem er einen Strom von getrocknetem Kohlensäuregas in wasserfreies Aethylamin leitete und durch eine Kältemischung abkühlte. Das Aethylamin verwandelt sich in eine weiße pulverige Masse. Die Verbindung löst sich in Wasser. Die Lösung giebt mit Chlorbarium erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen einen Niederschlag.

	berechnet		gefunden
C_4	30	44,77	44,37
H_7	7	10,44	10,65
N	14	20,89	—
O_2	16	23,90	—
	67	100,00.	

Schwefelwasserstoffsaures Aethylamin. — Man erhält dasselbe in schönen farblosen Krystallen, wenn man bei Abschluß von atmosphärischer Luft Schwefelwasserstoff in, mit einer Kältemischung umgebenes Aethylamin leitet. Das Salz färbt sich an der Luft bald gelb. Schwefelantimon wird von demselben wie von Schwefelammonium gelöst.

Schwefelsaures Aethylamin. — Zerfließliches, unkrystallisirbares Salz. Löst sich, zum Unterschied vom entsprechenden Methylaminsalz, mit Leichtigkeit in Alkohol.

Salpetersaures Aethylamin. — Durch Sättigung von Aethylamin mit Salpetersäure erhalten. Krystallisirt sehr schwierig. Für sich erhitzt, färbt es sich und wird zersetzt. Nimmt man die Zersetzung in einer Retorte vor, so erhält man ölige Tropfen eines sehr unangenehm und eigenthümlich riechenden Körpers.

Verhalten des Aethylamins gegen Platinchlorür. — Das Aethylamin wirkt auf Platinchlorür sogleich unter bedeutender

Wärmeentwicklung und liefert ein dem grünen Salz von Magnus entsprechendes, rehfarbenes Pulver von der Formel 2 C_4 H_7 N, 2 Pt Cl.

	berechnet		gefunden
C_8	48,0	13,40	13,51
H_{14}	14,0	3,90	4,02
Pt_2	197,2	55,05	54,75
N_2	28,0	7,81	—
Cl_2	71,0	19,84	—
	358,2	100,00.	

Die der ersten Reiset'schen Base entsprechende Aethylaminverbindung erhielt Wurtz auf dieselbe Weise, wie die Methylaminverbindung. Das salzsaure Salz bildet schöne farblose Krystalle, die sehr löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol sind. Die Analyse gab :

	berechnet		gefunden					
C_6	48,0	19,82	20,2	20,1	—	—	—	—
H_{16}	16,0	6,61	7,3	7,0	—	—	—	—
Pt	98,6	40,72	—	—	40,2	40,2	40,3	—
Cl	35,5	14,66	—	—	—	—	—	14,4
N	28,0	11,56	—	—	—	—	—	—
O_2	16,0	6,63	—	—	—	—	—	—
	242,1	100,00,						

entsprechend der Formel

$$\left\{\begin{matrix} C_4 & H_7 & N \\ C_4 & \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Pt \end{matrix}\right\} & N \end{matrix}\right\} H\,Cl + 2\,HO.$$

Durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit Schwefelsäure erhielt Wurtz das schwefelsaure Salz der Basis in farblosen, voluminösen Krystallen. Die Analyse desselben gab :

	berechnet		gefunden
C_8	48,0	20,22	20,12
H_{13}	13,0	5,97	6,04
Pt	98,6	41,67	41,40
N_2	28,0	11,83	—
SO_4H	49,0	20,31	—
	236,6	100,00.	

Wurtz stellt die erste Basis Reiset's mit den von ihm erhaltenen Methylamin- und Aethylaminverbindungen in folgender entsprechender Bezeichnung zusammen :

$$\left\{\begin{matrix} N & H_3 \\ N & \left|\begin{matrix} H_2 \\ Pt \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} \qquad \left\{\begin{matrix} N & \left|\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right. \\ N & \left|\begin{matrix} H \\ Pt \\ C_2H_3 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} \qquad \left\{\begin{matrix} N & \left|\begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right. \\ N & \left|\begin{matrix} H \\ Pt \\ C_4H_5 \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}$$

und zweifelt nicht daran, dafs auch die der zweiten Base Reiset's entsprechende Reihe erhalten werden könne :

$$N\left|\begin{matrix} H_2 \\ Pt \end{matrix}\right| \qquad N\left|\begin{matrix} H \\ Pt \\ C_2H_3 \end{matrix}\right| \qquad N\left|\begin{matrix} H \\ Pt \\ C_4H_5 \end{matrix}\right|$$

In diesen Verbindungen vertritt das Platin offenbar die Stelle des Wasserstoffs. Wurtz glaubt, dafs eine ähnliche Vertretung von Wasserstoff durch Metall in vielen bereits bekannten Verbindungen, namentlich in den Ammoniakverbindungen des Nickels, Kobalts und Kupfers anzunehmen sey, und giebt den Verbindungen von Kupferoxyd-Ammoniak und schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak beispielsweise die folgenden rationellen Formeln :

$$\left\{\begin{matrix} N & H_3 \\ N & \left|\begin{matrix} H_2 \\ Cu \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} = \text{Kupferoxyd-Ammoniak.}$$

$$\left\{\begin{matrix} N & H_3 \\ N & \left|\begin{matrix} H_2 \\ Cu \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} SO_4H = \text{Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak.}$$

Oxalsaures Aethylamin, $C_4 H_7 N, C_2 HO_4$. — Durch Sättigung von wässerigem Aethylamin mit Oxalsäure erhalten. Gradrhombische Prismen.

	berechnet		gefunden
C_6	36	40,00	40,28
H_8	8	8,88	9,01
N	14	15,55	15,58
O_4	32	35,57	—
	90	100,00.	

Das Salz liefert beim Erhitzen durch Austritt von 2 Aeq. Wasser Aethyloxamid.

Aethyloxamid, $C_6 H_6 NO_2$. — Dasselbe wird mit Leichtigkeit durch Zersetzung von Oxaläther mit Aethylamin erhalten. Ist in Wasser und Alkohol bedeutend löslicher, als das Oxamid und krystallisirt aus letzterem in schönen Nadeln. Durch Sublimation liefert es feine wollige Krystalle.

	berechnet		gefunden
C_6	36	50,00	49,83
H_6	6	8,33	8,55
N	14	19,44	—
O_2	16	22,23	—
	72	100,00.	

Essigsaures Aethylamin. — Sehr zerfliefsliches Salz. Man erhält dasselbe als eine krystallinische Masse, wenn man die Dämpfe von Aethylamin in möglichst concentrirte Essigsäure leitet.

Aethylacetamid. — Entsteht durch Zersetzung von Essigäther mit Aethylamin. Die Mischung liefert das Acetamid beim Abdampfen als eine syrupartige, bei 200° siedende Flüssigkeit. Durch Behandlung mit Kali liefert es Ammoniak und Essigsäure.

Amylamin, $C_{10} H_{13} N$. — Die den vorhergehenden entsprechende Basis der Amylreihe erhielt Wurtz durch Einwirkung von Kali auf cyansaures und cyanursaures Amyloxyd. Die wasser-

freie Basis wird durch Destillation des salzsauren Salzes mittelst Kalk und Rectification des Destillats über Kalihydrat oder Aetzbaryt erhalten. Dieselbe siedet bei 95° und besitzt bei 18° ein specifisches Gewicht von 0,7503.

Das Amylamin mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnifs. Die Lösung fällt fast sämmtliche Metalloxyde, Kupferoxyd, Silberoxyd und Zinkoxyd nicht ausgenommen; nur essigsaures Bleioxyd giebt keinen Niederschlag.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60	68,96	68,52
H_{13}	13	14,94	15,03
N	14	16,10	—
	87	100,00.	

Salzsaures Amylamin, $C_{10}H_{13}N$, HCl. — Durch Sättigung von wässerigem Amylamin mit Salzsäure erhalten. Zur Darstellung des ersteren benutzt Wurtz das durch Destillation von cyansaurem Kali mit amyloxydschwefelsaurem Kali erhaltene Gemisch von cyansaurem und cyanursaurem Amyloxyd.

Das salzsaure Salz krystallisirt in weifsen, etwas fettig anzufühlenden Schuppen, die sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol lösen und an der Luft nicht zerfliefsen.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60,0	48,58	48,30
H_{14}	14,0	11,33	11,48
Cl	35,5	28,73	28,32
N	14,0	11,36	—
	123,5	100,00.	

Salzsaures Amylamin-Platinchlorid, $C_{20}H_{28}N$, HCl, $PtCl_2$. — Krystallisirt aus der Mischung der concentrirten Lösungen von salzsaurem Amylamin und Platinchlorid auf Zusatz von Alkohol. Durch Umkrystallisation aus Wasser erhält man das Salz in schönen goldgelben Blättchen.

	berechnet		gefunden
C_{10}	60,0	20,47	20,47
H_{14}	14,0	4,77	4,85
N	14,0	4,77	—
Cl_2	106,5	36,33	35,88
Pt	98,6	33,66	—
	293,1	100,00.	

Bromwasserstoffsaures Amylamin. — Wurtz erhielt dasselbe durch Einwirkung von Brom auf Amylamin neben einem in Wasser unlöslichen Substitutionsproduct desselben. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether.

Amyloxamid. — Durch Einwirkung von Amylamin auf Oxaläther erhalten. Feine Nadeln. Schmilzt bei 139° und sublimirt bei höherer Temperatur ohne Rückstand. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Wurtz prüft am Schlufs seiner Abhandlung die verschiedenen Ansichten, die man sich über die Constitution der von ihm entdeckten Basen bilden kann. Er stellt namentlich die zwei Betrachtungsweisen nebeneinander, die aus den beiden bekannten Theorien über die Constitution des Aethers hervorgehen. Nach der einen ist der Aether das Hydrat des Kohlenwasserstoffs $C_4 H_4$; nach der andern ist dasselbe eine Verbindung des Radicals Aethyl mit Sauerstoff. Dem entsprechend entstehen für die Wurtz'schen Basen die folgenden beiden allgemeinen Ausdrücke :

$$C_n H_n, N H_3$$
$$(C_n H_{n-1}) H_2 N.$$

Die Annahme des ersten Ausdrucks würde die Basen in die Reihe der sogenannten gepaarten Verbindungen bringen. — Wurtz entscheidet sich für die durch die zweite Formel ausgedrückte Ansicht, wonach sie als Ammoniak zu betrachten sind, in dem ein Aeq. Wasserstoff durch das Radical $C_n H_{n+1}$ vertreten ist, aus verschiedenen Gründen.

Zunächst vermifst Wurtz bei seinen Basen den den gepaarten Verbindungen eigenen allgemeinen Charakter der Unbeständigkeit, und erinnert hier an die leichte Zersetzbarkeit der Schwefelweinsäure gegenüber der grofsen Beständigkeit der betrachteten Basen.

Die gepaarten Verbindungen sind nach Wurtz sodann dadurch charakterisirt, dafs ihre Bildung aus den zwei in Reaction tretenden Verbindungen durch Elimination von Wasser erfolgt und die gepaarte Verbindung von den Paarlingen sehr verschieden ist. Beider Merkmale entbehren die neuen Basen ebenfalls.

Als Hauptstütze für die Ansicht, dafs die Basen Ammoniak sind, in denen ein Theil des Wasserstoffs durch ein organisches Radical vertreten ist, betrachtet Wurtz die Unfähigkeit derselben, den Nitrilen entsprechende Verbindungen zu liefern. Hofmann *) hat auf diesen Umstand bereits früher in Betreff des Anilins aufmerksam gemacht. Ebenso wenig wie es Hofmann gelungen ist, ein Nitril des Anilins zu erzeugen, konnte Wurtz dahin gelangen, aus dem Aethylacetamid und Aethyloxamid mit Hülfe von wasserfreier Phosphorsäure die entsprechenden Nitrile darzustellen.

Einen ferneren interessanten Beweisgrund für die Ansicht, für die sich Wurtz entscheidet, zieht derselbe aus dem Verhalten seiner Basen gegen Furfurol. Bekanntlich giebt das Furfurol mit 2 Aequivalenten Ammoniak unter Austritt von 6 Aeq. Wasser Furfuramid. Stammt der Wasserstoff dieser 6 Aeq. Wasser von den in Reaction getretenen 2 Aeq. Ammoniak, so ist klar, dafs das Methylamin und dessen Homologe keine dem Furfuramid entsprechenden Verbindungen liefern können, da dieselben nur 4 Aeq. verwendbaren Wasserstoff enthalten. Wurtz fand diese Betrachtung durch den Versuch vollkommen bestätigt.

*) Diese Annalen LXXIV, 39.

Das Furfurol löst sich in der Basis in der Kälte ohne Reaction auf; beim Erwärmen tritt Schwärzung ein und es scheidet sich aus der Lösung eine schwarze, harzige Masse ab, die nur Spuren von Stickstoff enthält.

Säure in der Wurzel der Chiococca racemosa.

Rochleder und Hlasiwetz *) haben die Wurzel von Chiococca racemosa untersucht und darin neben der von François, Pelletier und Caventou darin entdeckten und von Liebig analysirten Caïncasäure eine zweite Säure gefunden, die sie als Kaffeegerbsäure erkannt haben.

Die Caïncawurzel enthält in ihrem Holze wenig lösliche Stoffe, die gröfste Menge ist in der Rinde derselben enthalten, die sich durch Stofsen der bei 100° getrockneten Wurzel von dem Holze leicht ablöst.

Zur Darstellung und Trennung der Kaffeegerbsäure und Caïncasäure verfahren Rochleder und Hlasiwetz wie folgt: Die Wurzelrinde wird mit Weingeist ausgekocht und der filtrirte Auszug mit einer weingeistigen Bleizuckerlösung gefällt. Der von kaffeegerbsaurem Bleioxyd gelb gefärbte Niederschlag enthält neben caïncasaurem Bleioxyd noch phosphorsaures Bleioxyd beigemengt. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd einen blafsgelben Niederschlag, der grofsentheils aus caïncasaurem Bleioxyd besteht und nur Spuren von Kaffeegerbsäure beigemischt enthält.

Das zuerst fallende kaffeegerbsaure Bleioxyd wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die erhaltene Säure von Neuem

---

*) Wiener Academieberichte, Juniheft 1850.

einer partiellen Fällung unterworfen. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens wurde ein Bleisalz erhalten, das bei der Analyse 40,83 pC. Kohlenstoff, 4,11 Wasserstoff und 25,66 Bleioxyd gab. Rochleder und Hlasiwetz berechnen hieraus für die mit dem Bleioxyd verbundene Substanz :

	berechnet	gefunden
C_{28}	55,08	54,91
H_{17}	5,57	5,52
O_{15}	39,35	39,57
	100,00	100,00

und die Formel $C_{28} H_{17} O_{15} = C_{14} H_8 O_7 + C_{14} H_8 O_7$, HO. Die Säure besitzt nach R. und H. alle Eigenschaften der Kaffeegerbsäure.

Die Caïncasäure wird durch Zersetzung des caïncasauren Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Sie scheidet sich beim Stehen der hinlänglich concentrirten Lösung als ein flockiger Niederschlag ab, der unter dem Mikroscop als ein Haufwerk vierseitiger Prismen erscheint. Durch Lösen in kochendem Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt wurde, erhält man sie beim Erkalten in feinen verfilzten Nadeln.

Die bei 100° getrocknete Säure gab folgende Resultate :

	berechnet		gefunden				
C_{16}	1200,0	58,18	58,40	58,08	58,34	58,18	58,13
H_{12}	162,5	7,88	7,60	7,77	7,93	7,87	7,72
O_7	700,0	33,94	34,00	34,15	33,73	33,95	34,15
	2062,5	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Rochleder und Hlasiwetz berechnen hieraus die Formel $C_{16} H_{12} O_7$, die sich von der von Liebig aufgestellten $C_{16} H_{14} O_8$ um 1 Aeq. Wasser unterscheidet.

Die auf beschriebene Weise durch Zersetzung der Bleiniederschläge erhaltene Lösung der Säure ist gewöhnlich kalkhaltig und giebt nach gehöriger Concentration mit Weingeist einen weifsen, flockigen Niederschlag, der ein saures Kalksalz

der Caïncasäure ist. Dasselbe besafs, bei 100° getrocknet, folgende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden	
C_{160}	12000,0	50,61	50,31	50,43
H_{145}	1812,5	7,64	—	7,60
O_{85}	8500,0	35,85	—	36,50
O_4	1400,0	5,90	5,69	5,47
	23712,5	100,00		100,00.

Rochleder und Hlasiwetz berechnen hieraus die Formel

$$10\ (C_{16}\ H_{12}\ O_7) + 4\ CaO + 15\ aq.$$

Durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Caïncasäure mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung wurde ein geringer weifser Niederschlag von folgender Zusammensetzung erhalten.

	berechnet		gefunden
C_{16}	1200,0	34,71	34,95
H_{12}	162,5	4,70	4,45
O_7	700,0	20,25	20,30
PbO	1394,5	40,34	40,30
	3457,0	100,00	100,00.

Durch Fällung mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd erhielten Rochleder und Hlasiwetz eine Bleiverbindung, die folgende Zahlen gab :

	berechnet		gefunden
C_{48}	3600,0	26,67	26,60
H_{42}	525,0	3,89	—
O_{24}	2400,0	17,78	—
5 PbO	6972,5	51,66	51,40
	13497,5	100,00.	

Die Caïncasäure wird durch Erhitzen mit concentrirter Aetzkalilauge zersetzt. Die Mischung scheidet nach Neutralisation mit Essigsäure eine gallertartige Masse ab, die, in heifsem Weingeist gelöst, sich beim Erkalten wieder in Form von transparenter Seife absetzt. Rochleder und Hlasiwetz geben der Sub-

stanz den Namen Chiococcasäure. Man erhält dieselbe ebenfalls, und zwar in gröfserer Menge, durch Behandlung von Caïncasäure mit verdünnten Säuren.

Die weingeistige Lösung der Chiococcasäure wird durch Wasser gefällt; Bleizuckerlösung giebt mit ihr einen weifsen Niederschlag, der bei 100° getrocknet folgende Zusammensetzung zeigte :

	berechnet	gefunden
C_{192}	42,92	42,96
H_{144}	5,36	5,30
O_{48}	14,31	14,03
9 PbO	37,41	37,71
	100,00	100,00,

entsprechend der Formel 16 (C_{12} H_8 O_3) + 9 PbO.

Die Gallerte für sich gab bei 120° getrocknet folgende Zahlen :

	berechnet	gefunden		
C_{46}	70,07	70,18	69,78	69,77
H_{35}	8,52	8,95	8,65	8,78
O_{11}	21,41	20,87	21,57	21,45
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Rochleder und Hlasiwetz machen hierauf die Gleichung : C_{46} H_{35} O_{11} = 4 (C_{12} H_8 O_3) — HO.
Eine andere Portion, aus reiner Caïncasäure dargestellt, enthielt:

	berechnet	gefunden
C_{12}	68,57	68,40
H_8	8,57	8,83
O_3	22,86	22,77
	100,00	100,00,

entsprechend der Formel C_{12} H_8 O_3.

Die Chiococcasäure liefert bei der trocknen Destillation neben einer geringen Menge von glänzenden Krystallen ein dickflüssiges Oel von starkem Weihrauch- und Petroleumgeruch.

Neben Chiococcasäure liefert die Caïncasäure durch Behandlung mit Säuren Traubenzucker. Rochleder und Hlasiwetz überzeugten sich hiervon auf folgende Weise: Reine Caïncasäure wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die von der entstandenen Chiococcasäure getrennte Lösung mittelst kohlensaurem Baryt von der Schwefelsäure befreit. Die eingedampfte Lösung lieferte einen süfslichen Rückstand, der bei Prüfung mit Kupfervitriollösung und Kali die bekannte Reaction des Traubenzuckers gab. Rochleder und Hlasiwetz theilen keine Analyse des Zuckers mit.

Die Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha.

E. Willigk *) hat die Wurzel von Cephaëlis Ipecacuanha untersucht und die in derselben vorkommende, von Pelletier für Gallussäure gehaltene Säure als eigenthümlich erkannt. Er nennt dieselbe Ipecacuanhasäure.

Zur Darstellung derselben verfährt Willigk folgenderweise: Die gepulverte Wurzel wird mit Alkohol von 0,849 spec. Gew. ausgekocht, der Auszug mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag mit Alkohol gewaschen. Von beigemengtem phosphorsauren Bleioxyd wird derselbe durch Lösen in Essigsäure getrennt. Die essigsaure Lösung wird dann mit basisch essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak versetzt, der entstehende Niederschlag mit Alkohol gewaschen, mit Aether angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die ätherische Lösung der Säure verdunstet Willigk in einer Kohlensäureatmosphäre.

---

*) Wiener Academieberichte, Juliheft 1850.

Die so erhaltene Säure ist eine amorphe, röthlichbraune Masse von stark bitterem Geschmack; sie löst sich in Aether, leichter in Alkohol und Wasser. Die verdünnte Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. Eisenoxydsalze geben eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak violett bis schwarz wird. Mit Alkalien versetzt färbt sie sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption bald braun.

Die Säure gab bei 100° getrocknet folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden	
C_{14}	1050,0	56,37	56,36	56,11
H_9	112,5	6,04	6,23	6,22
O_7	700,0	37,59	37,41	37,67.

Eine durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker erhaltene Bleiverbindung enthielt 45,9 pC. Bleioxyd und gab, nach Abzug des Bleioxyds berechnet, folgende Zahlen :

	berechnet		gefunden
C_{14}	1050,0	60,00	60,10
H_8	100,0	5,71	5,72
O_6	600,0	34,29	34,18.

Hiernach erhält die wasserfreie Säure die Formel $C_{14}H_8O_6$.

Aufserdem erhielt Willigk noch Bleisalze von der folgenden Zusammensetzung :

$$6\,(C_{14}\,H_8\,O_6) + 5\,PbO + 4\,HO$$
$$2\,(C_{14}\,H_8\,O_6) + PbO + HO$$
$$6\,(C_{14}\,H_8\,O_6) + 7\,PbO + 6\,HO.$$

Gummigutta.

Braconnot und J[illegible] die das Gummigutta (Saft von Hebradendron) zuerst ge[illegible] hier untersuchten, zeigten, dafs es

nicht, wie man früher glaubte, ein eigenthümlicher Pflanzenstoff, ein sogenanntes Gummiharz sey, sondern ein Gemenge von Harz und Gummi bilde. Braconnot hielt das Gummi für identisch mit dem Cerasin der Kirschbäume. Christison*) hat eine vergleichende Untersuchung von den hauptsächlichsten der im Handel vorkommenden verschiedenen Sorten von Gummigutta unternommen, mit besonderer Rücksicht auf deren Werth als Malerfarbe und Arzneimittel.

1) *Stangengummigutta* (Pipe Gamboge). — Dasselbe nimmt beim Pulvern eine glänzend gelbe Farbe an, ist geruchlos, besitzt anfangs keinen Geschmack, verursacht aber später im Schlunde ein scharfes Kratzen. In der Medicin wird es als ein ausgezeichnetes Abführungsmittel geschätzt. Christison bewirkte hier, wie bei den übrigen Sorten, die Trennung des Gummis vom Harze mittelst Aether. Die ätherischen Auszüge lassen das Harz beim Verdunsten als eine tief orangegelbe, halb durchsichtige Masse zurück, die sich in Alkohol mit Leichtigkeit löst und demselben eine aufserordentlich intensiv gelbe Farbe ertheilt, die selbst bei 1 Theil Harz auf 10,000 Theile Alkohol noch deutlich wahrnehmbar ist. Die Extraction mit Aether wird mehrere Mal wiederholt. Das Gummi bleibt dann als eine gelblich weifse Masse zurück, die sich in Wasser vollkommen und leicht auflöst und alle Eigenschaften des arabischen Gummis besitzt. Die quantitative Bestimmung der beiden Bestandtheile gab:

	I.	II.
Harz (bei 204° getrocknet) . . .	74,2	71,6
Gummi (bei 100° getrocknet) . .	21,8	24,0
Feuchtigkeit, die bei 132° fortging	4,8	4,8
	100,8	100,4.

Das Gummigutta enthält nach Christison nichts als Gummi und Harz und keine Spur von flüchtigem Oel, wie andere ähnliche Stoffe.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] XVII, 241.

Die medicinische Wirkung des Gummiguttas liegt, wie sich Christison durch eine Reihe von Versuchen überzeugte, in dem harzigen Bestandtheil; 1 Aeq. Harz (5¼ Grains) wirkten indefs beträchtlich schwächer, als 1 Aeq. Gummigutta (7 Grains). Christison hält es für wahrscheinlich, dafs die medicinische Wirkung einem besonderen Bestandtheile des Harzes zukomme, konnte indefs nicht dahin gelangen, diesen Bestandtheil vom Harz zu trennen. Durch Verseifung mit einem Alkali geht die abführende Wirkung desselben gänzlich verloren.

2) *Gummigutta in Kuchen.* — Dasselbe wechselt in seiner Zusammensetzung bedeutend. Farbe und Geschmack sind nicht von der der vorhergehenden Sorte verschieden. Mit Wasser gekocht liefert es eine Emulsion, die sich auf Zusatz von Jod stark grün färbt, was das Stangengummigutta unter gleichen Bedingungen nicht thut. Nach dem Ausziehen des harzigen Bestandtheils mit Aether löst es sich nicht vollkommen in Wasser, sondern läfst an 11 pC. eines Rückstandes, der zum Theil aus Stärkemehl, zum Theil aus Holzfaser besteht.

	I.	II.
Harz (bei 204° getrocknet)	64,3	65,0
Gummi (bei 127° getrocknet) . . .	20,7	19,7
Stärkemehl (bei 100° getrocknet) . .	6,2	5,0
Holzfaser (bei 100° getrocknet) . .	4,4	6,2
Feuchtigkeit	4,0	4,2
	99,6	100,1.

Christison hält die Holzfaser und das Stärkemehl für eine Verfälschung.

3) *Ordinäres Gummigutta.* — Dasselbe ist von sehr wechselndem Ansehen und enthält die verfälschenden Beimischungen in sehr verschiedener Menge. Zwei Proben hatten folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Harz (bei 200° getrocknet)	61,4	35,0
Gummi (bei 100° getrocknet) . . .	17,2	14,2
Stärkemehl (bei 100° getrocknet) . .	7,8	19,0
Holzfaser (bei 100° getrocknet) . .	7,8	22,0
Feuchtigkeit	7,2	10,6
	101,4	100,8.

Bei der Holzfaser fanden sich geringe Mengen von Sand und anderen Unreinigkeiten.

4) *Gummigutta von Ceylon.* — Man erhält dasselbe gewöhnlich in kleinen unregelmäfsigen Stücken, es bildet aber ursprünglich platte flaschenförmige Massen von 1 Pfund und mehr Gewicht. Es besitzt ein unansehnliches Aeufsere, steht aber in den übrigen Eigenschaften den besten Sorten nicht nach, nur dafs es für Malerzwecke etwas geringe Emulsionsfähigkeit besitzt. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Harz	68,8	71,5	72,9	75,5
Gummi	20,7	18,8	19,4	18,4
Holzfaser	6,8	5,7	4,3	0,6
Feuchtigkeit	4,6	—	—	4,8
	100,9	96,0	96,6	99,3.

Man hat zuweilen Garcinia cambogia und Xanthochymus pictorius fälschlich für die Erzeuger des Gummiguttas genommen. Christison hat mit dem Saft dieser beiden Bäume vergleichende Versuche angestellt. Der Saft von Garcinia cambogia bleibt sehr lange weich und ist, wahrscheinlich in Folge des Gehalts eines flüchtigen Oels, das mit Terpentinöl einige Aehnlichkeit hat, nicht emulsiv, obschon es im Uebrigen in seiner Zusammensetzung nur unbedeutend von dem Gummigutta abweicht.

Harz	66,0
Gummi	14,0
Flüchtiges Oel	12,0
Holzfaser	5,0
Verlust	3,0
	100,0.

Der Saft besitzt, wie sich Christison durch eine Reihe von Versuchen überzeugte, nicht die geringste abführende Wirkung, selbst bei Anwendung der dreifachen Menge, wie man sie von Gummigutta giebt.

Die Verschiedenheit des Safts von Xanthochymus pictorius vom Gummigutta ist noch gröfser. Dasselbe stellt graugrüne Perlen dar, die beim Erwärmen weich werden, aber kein flüchtiges Oel enthalten. Nichtsdestoweniger ist es nicht emulsiv. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung :

Harz	76,5
Gummi	17,6
Holzfaser	5,9
	100,0.

Die Farbstoffe des Gelbholzes.

K. Wagner *) hat die von Chevreul und George zuerst bearbeiteten Farbstoffe des Gelbholzes (Morus tinctoria) einer genaueren Untersuchung unterworfen und das Vorhandenseyn von zwei gleich zusammengesetzten isomeren Körpern, dem Morin und der Moringerbsäure nachgewiesen. Das nach Chevreul's Vorschrift, durch Ausziehen des Holzes mit kochendem Wasser und Erkaltenlassen erhaltene Morin ist nach Wagner

*) Journal für pract. Che[illegible] LI, 82.

ein Gemisch von der Kalkverbindung des eigentlichen Farbstoffes, des Morins mit Moringerbsäure.

Morin. — Zur Darstellung desselben kochte Wagner 5 Kilogramm Gelbholz zu wiederholten Malen mit Wasser aus und dampfte die vereinigten Auszüge zu einem Volum von 5 Liter ab. Nach 1—2 Tagen schied sich das erwähnte Gemisch von Morinkalk und Moringerbsäure in Menge ab. Durch mehrmaliges Auflösen desselben in siedendem Alkohol und Vermischen des Auszugs mit der 10fachen Menge Wasser, wodurch der Morinkalk ausgeschieden wird, während die Moringerbsäure gelöst bleibt, wurde der Morinkalk als ein schwefelgelbes, krystallinisches Pulver erhalten. Aus seiner alkoholischen Lösung setzt es sich ebenfalls in schwefelgelben Krystallen ab.

Das reine Morin stellte Wagner durch Zersetzung der Kalkverbindung in alkoholischer Lösung mittelst Oxalsäure und Fällung der erhaltenen Lösung mittelst Wasser dar. Das auf diese Weise abgeschiedene Morin bildet ein weifses krystallinisches Pulver, das an der Luft sehr bald einen Stich in's Gelbliche annimmt. In Wasser ist es wenig löslich. 1 Thl. Morin erfordert 4000 Thle. Wasser von 20° und 1060 Thle. siedendes Wasser zu seiner Lösung. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, die Lösungen besitzen im concentrirten Zustande eine dunkelgelbe Farbe und schwach saure Reaction. Eine wässerige Lösung wird durch Leim nicht gefällt.

Das reine farblose Morin wird an der Luft durch Absorption von Ammoniak bald gelb. Die Farbe verschwindet auf Zusatz von Säure sogleich wieder. Sämmtliche Verbindungen des Morins mit Basen besitzen eine gelbe Farbe. Ein mit Morinlösung getränktes Papier bildet ein sehr empfindliches Reagenz auf freie Alkalien.

Das Morin erträgt ziemlich hohe Temperatur ohne sich zu zersetzen. Bei 300° schwärzt es sich, entwickelt eine grofse Menge Kohlensäure und ein gelbes, krystallinisch erstar-

rendes Oel, das mit Eisenchlorid ebenso wie das Morin granatroth gefärbt wird. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und entwickelt den Geruch der Carbolsäure. Durch Oxydation mittelst concentrirter Salpetersäure erhielt Wagner die schon von Will und Böttger *) aus dem Gelbholzextract dargestellte Styphninsäure.

In schwachen Säuren löst sich das Morin ohne Farbe auf; mit Alkalien, sowohl kohlensauren als ätzenden, liefert es schön gelb gefärbte Lösungen. Eine ammoniakalische Lösung des Farbstoffs wird an der Luft erst braun, endlich schwarz und erleidet Zersetzung unter Bildung eines humusartigen Körpers. Eisenchlorid erzeugt mit einer wässerigen Morinlösung eine granatrothe Färbung und bildet ein Reagenz für seine Reinheit. Die geringste Spur von beigemengter Moringerbsäure verursacht eine schwarzgrüne Färbung.

Die Zusammensetzung der bei 120° getrockneten Substanz entspricht der Formel $C_{18}\ H_8\ O_{10}$.

	berechnet	gefunden I.	gefunden II.
C_{18}	55,10	55,19	55,14
H_8	4,08	4,29	4,02
O_{10}	40,82	—	—
	100,00.		

Aus der Analyse einer durch Kochen von Morin mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Barytverbindung leitet Wagner die Formel

$$3\ (C_{18}\ H_7\ O_9,\ BaO) + C_{18}\ H_7\ O_9,\ HO$$

ab.

Der im Gelbholz enthaltene Morinkalk besitzt nach ihm im krystallisirten Zustand die Formel

$$C_{18}\ H_7\ O_9,\ CaO + C_{18}\ H_7\ O_9,\ HO.$$

Moringerbsäure. — Aus dieser nach Abscheidung des Morins in Lösung bleibenden eigenthümlichen Gerbsäure besteht

*) Diese Annalen *LVIII*, 2[illegible]

zum größten Theil die Ablagerung in der Mitte der Blöcke des Färbermaulbeerbaums. Wagner erhielt die zur Untersuchung verwendete Substanz aus dieser Ablagerung durch Ausziehen mit siedendem Wasser und Erkaltenlassen. Sie scheidet sich pulverförmig aus. Zur Reinigung wird sie zunächst mehrere Mal aus Wasser umkrystallisirt und endlich von einer fest anhängenden, harzähnlichen Substanz durch Lösen in mit Salzsäure schwach angesäuertem siedenden Wasser geschieden. Die so erhaltene Lösung wird so oft filtrirt, bis sie sich nicht mehr trübt. Bei 100° verliert die Verbindung 2 Aeq. Wasser. Die Moringerbsäure scheidet sich, nach längerem Stehen der Lösung, als hellgelbes krystallinisches Pulver ab, das unter dem Mikroscop aus durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Prismen bestehend erscheint.

Der Geschmack der Moringerbsäure ist süfslich zusammenziehend. 1 Thl. Säure löst sich in 6,4 Thln. kaltem und 2,14 Thln. siedendem Wasser. Sie ist leicht löslich in Aether und Alkohol.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure in der Kälte mit gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser wird dieselbe wieder unverändert abgeschieden. Beim Erhitzen tritt Schwärzung unter Entwicklung von schwefliger Säure und Carbolsäure ein. Läfst man die kaltbereitete Lösung einige Tage stehen, so scheidet sich daraus ein ziegelrother, krystallinischer Körper aus, der mit der geringsten Menge Ammoniak eine prächtig rothe, der des Murexyds an Schönheit kaum nachstehende Farbe annimmt.

Wird die Moringerbsäure mit verdünnter Salzsäure gekocht, so löst sie sich mit rother Farbe auf und aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit derselbe granatrothe Körper aus, der sich bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bildet.

Kochen mit concentrirter Salzsäure und Behandlung mit Oxydationsmitteln bewirkt Zersetzung, immer unter Entwicklung des Geruchs der Carbolsäure. Aetzende und kohlensaure Alkalien

lösen die Säure mit dunkelgelber Farbe; die Lösungen schwärzen sich an der Luft.

Die Moringerbsäure beginnt bei 200° sich zu zersetzen. Wagner erhielt durch Erhitzen in einer Retorte bei 300° neben Carbolsäure eine bräunliche, ölartige Flüssigkeit, aus der sich nach einiger Zeit farblose, prismatische Krystalle absetzten. Nach Wagner sind dieselben eine neue Säure, der er den Namen *Brenzmoringerbsäure* giebt. Von der Gegenwart der Carbolsäure überzeugte er sich durch das charakteristische Verhalten derselben gegen einen mit Salzsäure getränkten Holzspan.

Die Moringerbsäure unterscheidet sich von allen übrigen Gerbsäuren namentlich durch ihre Krystallisirbarkeit. Sie kommt mit denselben in dem allgemeinen Verhalten überein, dafs sie durch Leim- und Eisenoxydlösungen gefällt wird. Der Niederschlag mit letzterem Reagenz ist grün. Sie wird durch Säuren aus ihren Lösungen nicht gefällt.

Die Analyse ergab von der bei 100° getrockneten Säure folgende Zusammensetzung:

	berechnet		gefunden				
C_{18}	108	55,10	55,55	55,16	55,18	54,94	55,00
H_8	8	4,08	4,53	4,58	4,50	4,26	4,19
O_{10}	80	40,82	—	—	—	—	—
	196	100,00,					

entsprechend der Formel $C_{18}\ H_8\ O_{10}$.

Wegen der Neigung der Moringerbsäure basische und saure Verbindungen zu bilden, ist es Wagner nicht gelungen, für das Atomgewicht der Säure einen festen Anhaltspunkt zu gewinnen. Er entscheidet sich für die obige Formel wegen der Analogie der Moringerbsäure mit der gewöhnlichen und der Catechugerbsäure, welche drei Säuren er in folgender Reihe als verschiedene Oxydationsstufen desselben Radicals $C_{18}\ H_8$ zusammenstellt:

$C_{18}\ H_8 + 12$ Eichengerbsäure,
$C_{18}\ H_8 + 10$ Moringerbsäure,
$C_{18}\ H_8 + 8$ Catechugerbsäure.

Moringerbsaure Salze. — Von denselben beschreibt Wagner mehrere Verbindungen mit Bleioxyd, Kalkerde, Eisenoxyd und Chinin. Salze der Alkalien von constanter Zusammensetzung hat er nicht erhalten können.

Moringerbsaures Bleioxyd wird als citronengelbes krystallinisches Pulver erhalten, wenn man den Niederschlag von Moringerbsäure mit neutralem essigsaurem Bleioxyd in siedendem Wasser löst und erkalten läfst. Das bei 100° getrocknete Salz zeigte eine der Formel $3\ C_{18}\ H_7\ O_9 + 4\ PbO$ entsprechende Zusammensetzung :

	berechnet		gefunden
C_{54}	324	32,17	32,01
H_{21}	21	2,08	2,17
O_{27}	216	21,45	21,65
$4\ PbO$	446	44,30	44,27
	1007	100,00	100,00.

Ein basisches Bleisalz wurde durch Fällen einer siedenden Lösung von Moringerbsäure mit basisch essigsaurem Bleioxyd als chromgelber Niederschlag erhalten. Die Bestimmung des Bleioxyds gab 56,9—57,5 pC. Die Formel $C_{18}\ H_5\ O_7$, $2\,PbO, HO$ verlangt 55,5 pC.

Moringerbsauren Kalk erhielt Wagner durch Kochen einer wässerigen Lösung von Moringerbsäure mit kohlensaurem Kalk. Das sich beim Erkalten ausscheidende Kalksalz wurde durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Es bildet mikroscopische gelbe Krystalle von einer der Formel $2\ C_{18}\ H_5\ O_7 + CaO, HO + 2\ HO$ entsprechenden Zusammensetzung. Die Kalkbestimmung ergab 7,18—7,708 pC. Kalk. Die Formel verlangt 7,12 pC.

Moringerbsaures Chinin, $C_{20}\ H_{12}\ N\ O_2 + C_{18}\ H_5\ O_7$, $3\ HO$, wurde durch Fällung des Kalksalzes mit salzsaurem Chinin gewonnen.

Die Analyse ergab : -

	berechnet		gefunden
C_{38}	228	63,69	63,40
H_{20}	20	5,59	5,47
N_1	14	3,91	3,89
O_{12}	96	26,81	27,24
	358	100,00	100,00.

Rhabarber.

Garot beschreibt *) ein Oxydationsproduct des Rhabarbers mittelst Salpetersäure, für das er den Namen *Erythrose* vorschlägt. Er erhielt dasselbe aus verschiedenen Rhabarbersorten zu 8 bis zu 20 pC. der Wurzel. Als charakteristische Eigenschaft hebt Garot die schön purpurrothe Farbe hervor, die seine Lösungen auf Zusatz von Alkalien erhalten. Garot glaubt, dafs dieses Product als Farbstoff Wichtigkeit erlangen werde. Gebeizte Zeuge, die er damit färbte, nahmen eine schön rothe Farbe an, die sich, dem Licht ausgesetzt, sehr gut hielt.

Meurein **) hat Versuche gemacht, um zu ermitteln, aus welchem Theil der Rhabarber sich die Erythrose Garot's durch Einwirkung von Salpetersäure bildet und ob sich nicht die Rückstände von der Bereitung des Rhabarberextracts und der Rhabarbertinctur mit Vortheil zur Darstellung der Erythrose verwenden liefsen. — Meurein erhielt nur noch geringe Mengen von Erythrose aus den mit Alkohol und Wasser extrahirten Rhabarberwurzeln. Die gröfste Menge des Körpers ist in den Auszügen enthalten.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] XVII, 1.
**) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] XVII, 179.

Cumarin in den Fahamblättern.

Bekanntlich ist das von Guibourt in der Tonkabohne entdeckte Cumarin nachher in mehreren Pflanzen, namentlich in Melilotus officinalis und Asperula odorata aufgefunden worden. Gobley *) hat das riechende Princip der Fahamblätter **) ebenfalls als Cumarin erkannt. Er erhielt dasselbe durch Extraction der Blätter mit Aether und Krystallisiren des beim Verdunsten des Aethers bleibenden grünen Rückstandes aus Wasser in kleinen weifsen Nadeln. Gobley hat sich von der Identität des Körpers mit dem Cumarin aus den Tonkabohnen durch die Analyse überzeugt.

Saponin.

Le Beuf ***) theilt einige Beobachtungen über das zuerst von Bussy genauer untersuchte Saponin (aus Gypsophilia struthium und Quillaja saponaria) mit. Er hebt besonders die merkwürdige Fähigkeit hervor, in Wasser unlösliche Körper mittelst desselben in Emulsion zu bringen und macht auf diese Eigenschaft für pharmaceutische Zwecke aufmerksam. Metallisches Quecksilber, das er mit einer Lösung von Saponin schüttelte, vertheilte sich zu dem feinsten Pulver und erhielt sich in diesem Zustand über 6 Monate lang. Zur Darstellung des Saponins empfiehlt er Quillaja saponaria als am vortheilhaftesten.

*) Journal de Pharm. et de Chim. [3] XVII, 348.

**) Die Fahamblätter kommen von der Insel S. Moritz und stammen von einer zur Familie der Orchideen gehörenden Pflanze.

***) Compt. rend. d. l'Ac. d. Sc. XXXI, 652.

Scillitin.

Lebourdais erhielt aus der Meerzwiebel durch Ausziehen mit Wasser einen eigenthümlichen, unkrystallinischen Stoff, den er Scillitin nannte. L. F. Bley *) hat diesen Körper in krystallisirter Form erhalten.

Bley's Verfahren ist dasselbe, wie das von Lebourdais angewandte, nur dafs jede höhere Temperatur vermieden wird. Die wässerigen Auszüge der Meerzwiebel werden so lange in der Kälte mit frisch geglühter Thierkohle geschüttelt, bis dieselben ihren bitteren Geschmack gänzlich verloren haben. Die mit Scillitin geschwängerte Kohle wird bei gelinder Temperatur getrocknet und mit Weingeist ausgezogen. Das Scillitin krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in langen biegsamen Nadeln.

Chinesische Galläpfel.

Bley **) hat die seit Kurzem in Handel gekommenen chinesischen Galläpfel auf ihren Gehalt an Gerbsäure geprüft. Dieselben bestehen nach seinen Versuchen in 100 Theilen aus :

Gerbsäure, eisenbläuende	69,0
Harz und Fett	3,0
Gallussäure, Extractivstoff und stickstoffhaltige Substanz	4,0
Wasser	8,0
Amylon	7,35
Pflanzenfaser	8,65
	100,00.

*) Archiv der Pharmacie [2] LXI, 141.

**) Ebendaselbst [2] LXII, 162.

Die Gerbsäure ist dieselbe, wie die der gewöhnlichen Galläpfel. Nach Guibourt's Bestimmungen enthalten letztere 65,0 pC. Gerbstoff. Da die chinesischen Galläpfel wohlfeiler, als die gewöhnlichen sind, so können sie letztere mit Vortheil ersetzen.

Rinde von Rhamnus frangula.

M. Binswanger *) hat die Stammesrinde von Rhamnus frangula untersucht und darin folgende Stoffe aufgefunden:

1) einen flüchtigen, mit Wasser destillirbaren Stoff, welcher den Geruch der frischen Rinde verursacht,

2) ein chlorophyllhaltiges Fett,

3) Rhamno-Xanthin, einen gelben krystallisirbaren, sublimirbaren, durch Alkalien schön roth werdenden Farbstoff,

4) Eisen bräunlichgrün färbenden Gerbstoff, nebst etwas gewöhnlichem,

5) einen rothbraunen, humusartigen Körper,

6) ein in Aether lösliches, amorphes Harz,

7) mehrere in Alkohol unlösliche Harze,

8) einen Bitterstoff von harziger Natur,

9) einen amorphen Zucker,

10) verschiedene Extractivstoffe,

11) Aepfelsäure und verschiedene anorganische Salze.

---

*) Buchner's Repertorium [3] (IV, 79 und 145).

Storax und Perubalsam.

Das zuerst von Bonastre *) in dem flüssigen Storax beobachtete Styracin wurde von Simon **) durch Behandlung mit Kalilauge in Zimmtsäure und einen flüchtigen Körper zerlegt, den er Styracon nannte. Toel ***) erhielt letzteren Körper in krystallisirtem Zustand und änderte seinen Namen in Styron um. Seine Analyse führte zu der Formel $C_{42}\ H_{22}\ O_5$; für die Constitution des Styracins gab er den Ausdruck $C_{18}H_8O_4$, $C_{42}\ H_{21}\ O_8$ und betrachtete es als eine Verbindung von Zimmtsäure mit einem dem Lipyloxyd ähnlichen Körper, welcher bei der Behandlung mit Kali durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Styron übergeht. E. Kopp †), dem die Arbeit Toel's unbekannt gewesen zu seyn scheint, ist zu ähnlichen Resultaten gekommen, die indefs in Betreff der Formeln beträchtlich von denen Toel's abweichen. Er stellt nach seinen Versuchen für die Zerlegung des Styracins in Zimmtsäure und Styron durch Kali folgende Gleichung auf:

$$C_{36}\ H_{18}\ O_4 + 2\ HO = C_{18}\ H_8\ O_4 + C_{18}\ H_{12}\ O_2.$$

Kopp betrachtet das Styron als einen dem Glycerin ähnlichen Körper.

Man wird bemerken, dafs, wenn man von der Formel Kopp's für das Styron 2 Aeq. Wasserstoff subtrahirt, das Styron als der Alkohol der Zimmtsäure betrachtet werden kann. Auf die Wahrscheinlichkeit einer solchen Beziehung zwischen der Zimmtsäure und dem Styron hat Strecker ††) bereits auf Grund der Analysen

*) Trommsdorf's N. J. XV, 2, 77 und XXIV, 2, 236.

**) Diese Annalen XXXI, 265.

***) Ebendaselbst LXX, 1.

†) Compt. rend. d. trav. d. Ch. p. G. et L. 1850, 162.

††) Diese Annalen LXX, 10.

Toel's aufmerksam gemacht und kürzlich hat Wolff *) diese Vermuthung Strecker's durch Versuche bestätigt.

Bekanntlich erhält man durch Destillation das Styracin anfangs gewöhnlich in flüssigem Zustand, in welchem es oft sehr lange beharrt. Kopp hält das flüssige und feste Styracin für zwei verschiedene Modificationen. Die feste Modification soll durch Behandlung mit Säure in die flüssige übergehen.

In Betreff des Perubalsams ist Kopp zu dem Resultat gelangt, dafs das Cinnameïn Fremy's mit dem Styracin identisch und dessen Péruvine nichts anders als Styron ist. Das Metacinnameïn Fremy's entspricht nach ihm der festen Modification des Styracins, während das Cinnameïn flüssiges Styracin ist. Die Bildung der von Plantamour bei der Zersetzung des Cinnameïns mittelst Kali beobachteten neuen Säure, der Carbobenzoësäure, hat Kopp nicht wahrnehmen können.

Dulcose, ein Homologe des Traubenzuckers.

Laurent **) hat einen von Madagascar stammenden Zucker beschrieben, der seiner Zusammensetzung nach ein Homologon des Traubenzuckers ist. Der Zucker krystallisirt in schiefrhombischen Prismen, hat einen schwachsüfsen Geschmack und verbreitet beim Erhitzen den Geruch nach gewöhnlichem Zucker. Seine Zusammensetzung entspricht im geschmolzenen, wasserfreien Zustand der Formel C_{24} H_{24} O_{24}.

Schreibt man den Traubenzucker mit Laurent nach der Formel C_{24} H_{24} O_{24}, so unterscheidet sich der neue Zucker von demselben durch C_4 H_4.

---

*) Diese Annalen LXXV, 297.

**) Compt. rend. d. l'Ac. d. Sc. XXX, 41 und Compt. rend. p. G. et L.

$C_{12}\ H_{22}\ O_{14} - C_2\ H_4 = C_{24}\ H_{24}\ O_{24}$.

Der neue Zucker verbindet sich mit Basen wie der Traubenzucker und liefert Verbindungen, in denen auf die Formel $C_{24}\ H_{28}\ O_{24}$ 4 Aeq. Wasserstoff durch Metall vertreten sind.

Durch Einwirkung von Salpetersäure liefert derselbe Schleimsäure. Dieſs Verhalten ist bemerkenswerth, da Schleimsäure bekanntlich das Oxydationsproduct von Gummi und Milchzucker, zweier mit dem Traubenzucker isomerer Körper, ist, während letzterer unter gleichen Umständen Zuckersäure liefert.

Nach Versuchen von Biot hat der neue Zucker keine Wirkung auf das polarisirte Licht und nach Soubeiran ist er der geistigen Gährung nicht fähig.

Prüfung des Ricinus- und Crotonöls mittelst Alkohol.

Bekanntlich zeichnen sich von den fetten Oelen das Ricinus- und Crotonöl durch ihre grofse Löslichkeit in Alkohol aus. Man hat diese Eigenschaft empfohlen, um Verfälschungen dieser beiden Oele mit anderen Oelen zu ermitteln. Pereira *) hat indefs gefunden, dafs diese Prüfungsmethode zu Irrthümern führen kann und auch von den ächten Sorten manche in Alkohol schwer löslich sind und zu gleichen Volumen mit demselben gemischt sich in zwei Schichten trennen.

Zusammensetzung der Karpfeneier.

Gobley hat seine Untersuchungen über Eier auf die Eier des Karpfen ausgedehnt **) und darüber eine lange Abhandlung veröffentlicht, der wir Folgendes entnehmen:

*) Buchner's Repert. [illegible]

**) Journ. d. Pharm. et [illegible] VI, 57. [illegible] XVII, 401 und XVIII, 107.

Die Karpfeneier enthalten nach Gobley kein eigentliches, alkalisch reagirendes Albumin, wie die Hühnereier. Er nennt die stickstoffhaltige, albuminähnliche Substanz der Karpfeneier Paravitellin. — Aufserdem unterschied er in denselben noch folgende Stoffe: Cholesterin, Lecithin, Cerebrin, Oleïn, Margarin, eine organische Säure, die er für Milchsäure hält, einen Farbstoff und die gewöhnlichen Aschenbestandtheile albuminartiger Körper. Der Wassergehalt beträgt im Mittel 64 pC.

Paravitellin. — Man erhält dasselbe, indem man die Karpfeneier mit Wasser zerreibt, von den Hüllen durch Fliefspapier filtrirt, durch Kochen coagulirt und das Coagulum mit Aether und Alkohol auszieht. So gereinigt stellt es eine schwach röthlich gefärbte Masse dar, die dem Vitellin der Hühnereier sehr ähnlich sieht. Die Menge desselben beträgt 14,23 pC. der Eier. Die Analyse gab folgende procentische Zusammensetzung, die mit der des Vitellins der Hühnereier sehr nahe übereinkommt.

Kohlenstoff	52,60
Wasserstoff	7,74
Stickstoff	15,15
Schwefel	0,90
Phosphor (?)	0,37
Sauerstoff	24,13
	100,89.

Cholesterin. — Dasselbe findet sich in den Eiern des Karpfens in bedeutend geringerer Menge, als in dem Ei des Huhns. Gobley erhielt es, indem er die getrockneten Eier mit Aether auszog, und den eingedampften ätherischen Auszug, zum gröfsten Theil aus Oleïn bestehend, mit Alkohol auskochte. Das Cholesterin schied sich beim Verdunsten des Alkohols krystallinisch aus. Die Analyse ergab die richtige procentische Zusammensetzung.

Lecithin. — Mit diesem Namen bezeichnet Gobley eine schmierige Masse, die sich beim Auskochen des abgedampften

ätherischen Auszugs der Eier mittelst Alkohol löst und beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder abscheidet. Das so erhaltene Lecithin ist mit Cerebrin vermischt, von dem es nur schwierig zu reinigen ist. Gobley sagt nicht wie. Durch Behandlung mit Säuren und Alkalien zerfällt das Lecithin in Oleïnsäure, Margarinsäure und Phosphoglycerinsäure. Die Verbindung verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht und besitzt vollkommen neutrale Reaction.

Cerebrin. — Man erhält dasselbe in Form einer grauen oder weifsen häutchenartigen Masse, wenn man die klebrige Mischung von Lecithin und Cerebrin mit verdünnten Säuren behandelt, wodurch das Lecithin, wie erwähnt, zersetzt wird. Das Cerebrin kommt in bedeutend geringerer Menge vor, als das Lecithin. Es bildet eine feste, farblose, geruch- und geschmacklose Masse, die, unlöslich in Wasser und Aether, sich in absolutem Alkohol in ziemlicher Menge löst. Gobley giebt für dasselbe folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	66,85
Wasserstoff	10,82
Stickstoff	2,29
Phosphor (?)	0,43
Sauerstoff	19,61
	100,00.

Diese Zahlen stimmen mit der von Fremy und Thomson für die Cerebrinsäure erhaltenen fast genau überein.

Margarin und *Olein* bleiben bei Behandlung des ätherischen Auszugs mit Alkohol zurück; Oleïn bildet die Hauptmasse.

Für das relative Verhältnifs der Salze in den Karpfeneiern giebt Gobley folgende Zahlen:

Kochsalz und Chlorkalium . . .	0,447 pC.
Schwefelsaures Kali	0,012 „
Phosphorsaures Kali	0,025 „
Chlorammonium	0,042 „
Phosphorsaurer Kalk und Magnesia	0,292 „
	0,818 pC.

Das färbende Princip der Karpfeneier ist dasselbe, wie das des Hühnereigelbs; es besteht aus einem rothen und einem gelben Farbstoff.

Für die procentische Zusammensetzung der Karpfeneier giebt Gobley folgende Zusammenstellung:

Wasser	64,080
Paravitellin	14,080
Olein und Margarin	2,574
Cholesterin	0,266
Lecithin	3,045
Cerebrin	0,205
Chlorammonium	0,942
Chlorkalium und Chlornatrium . .	0,447
Schwefelsaures und phosphors. Kali	0,037
Phosphorsaurer Kalk und Magnesia	0,292
Fleischextract	0,389
Membran und Hüllen	14,530
Farbstoff, Spur Eisen etc. . . .	0,033
	100,000.

Kreatin, ein Bestandtheil des Fleisches der Cetaceen.

David S. Price *) hat das Fleisch eines Wallfisches (Balaenophera musculus) auf Kreatin geprüft und deutliche Mengen dieses Körpers darin nachgewiesen. Er erhielt dasselbe nach der von Liebig angegebenen Methode. Die Krystalle verloren bei 100° C. 12,2 pC. Wasser. Die Berechnung verlangt 12,08 pC. Wasser.

*) Quarterly Journ. of the Chem. Soc. III, 229.

Zusammensetzung des Brodes.

Fr. Keller *) hat die Natur der Säure zu ermitteln gesucht, die dem mit Sauerteig bereiteten Brode seinen sauren Geschmack ertheilt. Ein Infusum von Brodscheiben wurde der Destillation unterworfen und das schwachsaure Destillat, mit kohlensaurem Natron gesättigt, im Wasserbade verdampft. Das erhaltene Salz besafs die Krystallform des essigsauren Natrons. Ein daraus dargestelltes Silbersalz gab 65,11 pC. metallisches Silber. Die Säure ist demnach Essigsäure. Keller glaubt, dafs dieselbe durch Oxydation des in den Poren des Brodes enthaltenen Weingeists entstanden sey. In dem Rückstand hat Keller keine Milchsäure entdecken können.

Eine quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Roggenbrods gab folgende Zahlen :

Wasser	49,64
Stärkemehl	36,55
Stickstoffhaltiges Extract mit Stärkegummi und Stärkezucker	8,24
Pflanzenfaser	4,40
Salze	1,17
	100,00.

Der Stickstoffgehalt des Brodextractes beträgt nach Keller 2 pC. Den Stickstoffgehalt des getrockneten Brodes fand er zu 1,8 pC., den des ausgelaugten Brodes zu 1,6 pC. Der ausgelaugte Rückstand beträgt 79,7 pC. des trocknen Brodes.

Gefrieren von Eiweifs.

Bekanntlich verliert ein Ei durch Gefrieren seine Entwicklungsfähigkeit. Paget **) hat die Beobachtungen Hunter's

*) Buchner's Repertorium [3] IV, 336.

**) Chemical Gazette 1850, 277.

bestätigt gefunden, dafs frische Eier dem Gefrieren viel länger widerstehen, als verdorbene, oder solche, deren Inhalt durch mechanische Gewalt oder einen electrischen Strom verändert worden ist. Paget theilt Versuche mit, nach welchen Eier längere Zeit einer Temperatur von — 8,8 bis — 12°,2 ausgesetzt wurden, ohne ihre Fruchtbarkeit zu verlieren. Derselbe theilt indefs nicht die Ansicht Hunter's, dafs diese Widerstandsfähigkeit der frischen Eier der ihnen innewohnenden Lebenskraft zuzuschreiben sey, sondern leitet sie von der eigenthümlichen physikalischen Beschaffenheit des frischen Eiweifses her. Paget begründet diese Meinung durch die Thatsache, dafs Verdünnen des Eiweifses mit Wasser demselben seine Widerstandsfähigkeit gegen Kälte gänzlich raubt, ohne dafs dadurch die Entwicklungsfähigkeit des Eies verloren geht.

Enthaarungsmittel.

Bekanntlich wird in der Weifsgerberei zur Enthaarung der Felle eine Mischung von Kalk mit Schwefelarsen (Operment) angewandt. Diese Erfindung stammt von den Türken, deren Rusma im Wesentlichen dieselbe Mischung ist.

Boudet *) hat, um im Interesse der öffentlichen Sicherheit die Anwendung des Operments entbehrlich zu machen, einige Versuche über die enthaarende Wirkung der Schwefelarsenmischungen angestellt und hat sich überzeugt, dafs blofs dem sich bildenden Schwefelcalcium jene Wirkung zukommt und die Operment-Kalkmischung durch ein Schwefelmetall vollkommen zu ersetzen sey.

Boudet giebt für ein gutes Enthaarungsmittel folgende Vorschrift :

*) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] XVIII, 119.

Schwefelnatrium	3 Grm.
Aetzkalk . .	10 „
Amylon . . .	10 „

Die Mischung wird gepulvert und mit etwas Wasser angerührt auf die Haut gestrichen. Die Enthaarung ist schnell und greift die Haut nicht an.

Es mufs hier erwähnt werden, dafs Böttger *) bereits vor längerer Zeit auf die Wirkungsweise des Rusma aufmerksam gemacht und eine Mischung von Schwefelcalcium und Kalk als Enthaarungsmittel empfohlen hat.

Verhalten der arsenigen Säure gegen Albumin.

Liebig hat die giftige Wirkung der arsenigen Säure auf den thierischen Organismus durch die Neigung derselben zu erklären gesucht, mit den albuminösen Bestandtheilen des Körpers in Verbindung zu treten. Nach Versuchen von Edwards **) soll die arsenige Säure diesen Substanzen durch blofses Waschen mit Wasser wieder vollkommen entzogen werden können. Eiweifs, das mit 1—5 pC. arseniger Säure coagulirt worden war, liefs nach Maceration und Waschen mit Wasser keine Spur Arsenik mehr entdecken. Auf Thiere, die mit dem Eiweifs gefüttert wurden, zeigte dasselbe nicht die geringste Wirkung. Ebenso konnte Edwards das Innere von mit arseniger Säure vergifteten Thieren durch anhaltendes Waschen mit Wasser vollkommen von arseniger Säure befreien.

*) Diese Annalen XXIX, 79.

**) Journ. d. Pharm. et de Chim. [1] XVIII, 369. — Quarterly Journ. III, 14.

Gehirnsubstanz.

Orfila *) empfiehlt neben dem Mikroscop als bestes Unterscheidungsmittel der Gehirnsubstanz von ähnlichen Substanzen (in gerichtlich medicinischen Fällen) das Verhalten derselben gegen Schwefelsäure und Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure löst die Gehirnsubstanz unter Bildung einer violetten Färbung. Letztere bildet einen charakteristischen Unterschied von allen übrigen Substanzen, mit denen die Gehirnsubstanz verwechselt werden kann, mit Ausnahme der Pancreas, die nach ein oder zwei Tagen ebenfalls eine geringe violette Färbung giebt. Von der Pancreas unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Salzsäure, mit der sie anfangs eine schmutzig graue, später eine violettrothe Färbung giebt, während die Pancreas sich damit schmutzig schieferfarben (grissale ardoisé) färbt.

Lassaigne **) schlägt als Erkennungsmittel der Gehirnsubstanz die saure Reaction der Kohle vor, die dieselbe beim Erhitzen liefert. Versuche, die er mit verschiedenen Theilen des Nervensystems vom Pferde anstellte, zeigten, dafs Gehirnsubstanz und Rückenmark sich in dieser Beziehung ganz gleich verhalten, dafs dagegen andere Nerven, z. B. die des Plexus brachial, eine Kohle liefern, die statt saure, deutlich alkalische Reaction besitzt. Lassaigne schreibt diese Verschiedenheit einem gröfseren Gehalt an Salzen in diesen Nerven zu.

Cholesterin.

Heintz ***) hat die Zusammensetzung des wasserfreien und krystallisirten Cholesterins von Neuem einer Prüfung unter-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] XVIII, 186.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] XVIII, 348.

***) Pogg. Ann. LXXIX, 524.

werfen. Seine Versuche bestätigen in Betreff des wasserfreien Cholesterins die Resultate von Schwendler und Meifsner *), nach denen dasselbe der Formel C_{52} H_{24} O gemäfs zusammengesetzt ist.

	berechnet	gefunden
C_{52}	84,00	83,85
H_{24}	12,00	12,00
O	4,00	4,15.

Schwendler und Meifsner schlossen aus dem von ihnen für das aus Alkohol krystallisirte Cholesterin gefundenen Wassergehalt (= 2,9 pC.), dafs die obige Formel desselben verdreifacht werden müsse, und gaben dem krystallisirten Cholesterin die Formel C_{84} H_{72} O_2 + 2 HO. Heintz's Bestimmungen des Wassergehalts weichen von denen von Schwendler und Meifsner beträchtlich ab. Er fand für Cholesterin, das unter den verschiedensten Bedingungen, sey es aus Alkohol, oder einer Mischung von Alkohol und Aether, krystallisirt war, Zahlen, die stets zwischen 4,62—5,75 schwankten. Von zerriebenen und durch längeres Liegen an der Luft getrockneten Krystallen erhielt Heintz 4,62, 4,96 und 4,94 pC. Wasser. Diese Zahlen stimmen am besten mit der einfachen Formel C_{52} H_{24} O + HO, deren Berechnung 4,31 pC. Wasser verlangt.

Heintz findet eine Bestätigung dieser einfacheren Formel in der Untersuchung Zwenger's **), nach welcher das Cholesterin durch Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure verschiedene isomere Kohlenwasserstoffe liefert, die sämmtlich der Formel C_{52} H_{22} entsprechen und hält die Ansicht jenes Chemikers, der diese Kohlenwasserstoffe in dem Cholesterin als bereits enthalten betrachtet, für unbegründet.

---

*) Diese Annalen LIX, 10

**) Ebendaselbst LXVI, 5 LXIX, 347.

Heintz hat ferner die Einwirkung der Wärme auf das Cholesterin studirt.

Das Cholesterin schmilzt bei einer Temperatur von 137° unter Verlust seines Krystallwassers. Bis zum Siedepunkt des Quecksilbers in einer Retorte erhitzt beginnt es sich zu verflüchtigen; es liefert weifse Dämpfe von wasserfreiem Cholesterin, die sich an den kälteren Theilen des Gefäfses zu einem leichten Schnee verdichten. Letzterer lieferte durch Umkrystallisation aus Alkohol Krystalle von der gewöhnlichen Form, die bei vorsichtigem Schmelzen 5,03 pC. Wasser verloren und im getrockneten Zustand folgende Zusammensetzung zeigten:

	berechnet	gefunden
C_{36}	84,00	83,89
H_{34}	12,00	12,19
O	4,00	3,92.

Bei stärkerem Erhitzen geht zunächst noch viel unreines Cholesterin über; hierauf destilliren neben geringen Mengen von Cholesteron Zwenger's ölförmige Producte von verschiedener Zusammensetzung. Zur Trennung derselben unterwarf Heintz das Product einer fractionirten Destillation.

Der leichter flüchtige, bei ungefähr 140° C. siedende Theil bildete ein dünnflüssiges Oel, dessen Analyse zu der empirischen Formel C H führte.

	berechnet	gefunden
C	85,71	85,52
H	14,29	14,25.

Mangel an Substanz machte es Heintz unmöglich, durch Bestimmung der Dampfdichte das Aequivalentgewicht dieses Kohlenwasserstoffs festzustellen.

Das später übergehende Product (240° C.) ist ebenfalls ein Kohlenwassersteff. Derselbe ist nur schwierig von einem beigemischten sauerstoffhaltigen Körper zu reinigen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{28}H_{22}$.

	berechnet	gefunden
C_{28}	88,42	87,83
H_{22}	11,58	11,48
	100,00	99,31.

Das Oel nimmt an der Luft unter Sauerstoffabsorption eine braune Farbe an.

Durch Ausziehen des Destillationsrückstandes mit Aether erhielt Heintz ein braunes sammtartiges Pulver, dessen Analyse folgende Zahlen gab :

	berechnet	gefunden
C_3	94,74	93,81
H	5,26	5,46.

Werden die Dämpfe von Cholesterin durch ein schwach rothglühendes Rohr geleitet, so erhält man nach Heintz neben einem dickflüssigen, braunschwarzen Körper ein Gas, das seiner Zusammensetzung nach ein Gemenge von ölbildendem Gas und Grubengas ist.

	berechnet		gefunden
	CH_2	CH	
C	75,0	85,71	78,93
H	25,0	14,29	21,07.

Vorkommen von Bernsteinsäure im menschlichen Körper.

Heintz*) hat den Inhalt der Echinococcenbälge einer Frau untersucht und darin bernsteinsaures Natron nachgewiesen. Die Flüssigkeit besitzt nach Heintz folgende Zusammensetzung :

*) Pogg. Ann. LXXX, 114.

Wasser	986,76
Chlorcalcium . . .	0,46
Chlormagnesium . .	0,20
Chlorkalium	0,24
Chlornatrium . . .	3,85
Bernsteinsaures Natron	3,41
Extractivstoffe . . .	5,08
Albumin	Spuren
	1000,00.

Von dem Vorhandenseyn der Bernsteinsäure hat sich Heintz durch die Analyse überzeugt. Die Säure wurde durch Ausziehen der mit Salzsäure versetzten eingedampften Masse mit Aether und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

	berechnet	gefunden
C_4	40,68	41,29
H_3	5,08	5,32
O_4	54,24	53,39
	100,00	100,00.

Ueber die im Harn enthaltenen Mengen von Ammoniak.

Boussingault *) hat vergleichende Bestimmungen gemacht über den im frischen Harn in der Form von Ammoniak enthaltenen Stickstoff im Verhältnifs zum Totalstickstoffgehalt desselben.

Boussingault bewerkstelligte die Trennung des Ammoniaks vom Harnstoff und den übrigen stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Harns durch Destillation desselben mit Kalk oder kohlensaurem Natron im luftleeren Raum. Die Anwendung des

*) Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXIX, 472.

letzteren war nothwendig, um eine Zersetzung des Harnstoffs durch die Einwirkung jener Basen zu vermeiden. In der folgenden Zusammenstellung der Resultate Boussingault's bedeuten die Zahlen unter I. den Gesammtstickstoffgehalt in 1000 Theilen Harn, unter II. die Mengen von Ammoniak in 1000 Theilen, unter III. die Menge von Ammoniak auf 100 Totalgehalt des Harns an Stickstoff:

	I.	II.	III.
Morgenharn eines Kindes von 8 Monaten	3,20	0,34	10,6
„ „ „ „ 8 Jahren .	6,94	0,28	4,0
„ „ Mannes von 20 Jahren	16,04	1,14	7,1
„ „ „ „ 46 Jahren	18,40	1,40	7,6
Eine Stunde nach dem Frühstück, von demselben	15,76	1,27	8,1
Nach dem Frühstück, Mann von 46 Jahren	12,20	0,74	6,1
Morgenharn einer diabetischen Frau .	10,20	1,35	13,2
Harn eines steinkranken Mannes von 35 Jahren	5,85	0,42	7,2
Harn eines fieberkranken Jünglings von 17 Jahren	19,44	1,66	8,5.
Harn von einer Kuh	13,30	0,06	0,5
„ einer zweiten Kuh	18,10	0,10	0,6
„ „ dritten „	15,14	0,09	0,6
„ eines Pferdes	16,25	0,00	0,0
„ „ zweiten Pferdes	12,04	0,04	0,3
„ „ dritten „	17,31	Spuren	0,0
„ „ Kameels, Morgenharn . .	28,84	0,04	0,1
„ „ Elephanten, Nachtharn . .	3,06	1,12	36,6
„ „ Rhinoceros, Morgenharn .	5,11	0,80	15,7
„ „ Kaninchens	6,89	0,15	2,2
„ „ zweiten Kaninchens . . .	5,00	0,00	0,0
„ „ dritten „ . . .	7,94	0,03	0,4
„ einer Schlange	162,44	8,57	5,3.

Harnconcremente von einem Schaf.

G. Reich *) theilt die Analyse von Harnconcrementen aus der Harnröhre eines Schafbocks mit. Dieselben stellten runde, glatte Körner von verschiedener Gröfse und gelber Farbe dar. Nach Behandlung mit Aether, Alkohol und Wasser besafsen dieselben folgende Zusammensetzung:

Kohlensauren Kalk	48,43
Phosphorsauren Kalk . . .	32,64
Phosphors. Ammoniakmagnesia	14,43
Thierische Materie	4,50
	100,00.

Animalisirung der Baumwolle.

Bekanntlich besitzen die Schalen der Eier eine aufserordentliche Anziehung für Farbstoffe, während keiner der beiden Hauptbestandtheile derselben, weder der phosphorsaure noch kohlensaure Kalk, die Eigenschaft besitzt, sich mit Farbstoffen zu verbinden. Broquette **) hat sich überzeugt, dafs dieses Beizvermögen der in den Schalen enthaltenen organischen Materie zukomme und von dieser Beobachtung eine für die Färberei höchst wichtige Anwendung gemacht, indem er die gewöhnlichen anorganischen Beizmittel für Baumwolle bereits in vielen Fällen durch geeignetes Ueberziehen mit albuminartigen Thierstoffen ersetzt hat. Broquette nennt diefs Ueberziehen von Pflanzenfasern mit Thierstoffen *Animalisiren*. Baumwollenzeuge können nach dieser Behandlung in denselben Färbeflotten ausgefärbt werden, worin man Wolle färbt.

*) Archiv der Pharmacie [2] LXII, 34.

**) Journ. d. Pharm. et d. Chim. [3] XVII, 271.

d. Analytische Beiträge.

Trennung der Magnesia von den Alkalien.

Ebelmen *) hat eine neue Trennungsmethode der Magnesia von den Alkalien vorgeschlagen. Er verwandelt die drei Basen, bei denen auch Kalk zugegen seyn darf, in schwefelsaure Salze, löst in Wasser und versetzt mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt, während er einen Strom von Kohlensäuregas durch die Mischung leitet. Die schwefelsauren Salze werden in kurzer Zeit durch den gebildeten doppeltkohlensauren Baryt zersetzt. Der schwefelsaure Baryt filtrirt mit Leichtigkeit und vollkommen klar. Durch Eindampfen des Filtrats scheidet man die gelöste Baryterde und Magnesia ab. Ob Kohlensäure genug durchgeleitet, d. h. die Zersetzung der schwefelsauren Salze durch den kohlensauren Baryt vollständig sey, erkennt Ebelmen auf die Weise, dafs er einige Tropfen der Flüssigkeit filtrirt und mit einer Spur Schwefelsäure prüft. Ist Baryt vorhanden, so ist die Zersetzung vollendet. Die zur Prüfung verwandte Flüssigkeit wird zurückgegeben.

Bei gleichzeitigem Vorhandenseyn von Thonerde ist die Methode nicht direct anwendbar, indem ein beträchtlicher Theil des Alkalis von dieser Erde zurückgehalten wird. Ebelmen fällt in diesem Fall zunächst die Thonerde (auch Eisenoxyd) mittelst kohlensaurem Ammoniak, kocht das Filtrat mit kohlensaurem Baryt, bis alles schwefelsaure Ammoniak zersetzt ist und behandelt hierauf mit einem Strom von Kohlensäure, wie vorher.

*) Ann. de Chim. et de Phys. [3] XXX, 324.

Anwendung der Kieselfluorwasserstoffsäure zur quantitativen Bestimmung von Kali, Natron und Baryt.

H. Rose macht auf die Unlöslichkeit der Kieselfluorverbindungen des Kaliums und Natriums in verdünntem Weingeist behufs der quantitativen Bestimmung dieser Metalle aufmerksam.

Rose setzt zu der Lösung der genannten Metalle frisch bereitete oder in Platingefäfsen aufbewahrte Kieselfluorwasserstoffsäure und hierauf ein gleiches Volum starken Alkohols hinzu. Das niederfallende Kieselfluormetall wird auf ein bei 100° zu trocknendes gewogenes Filter filtrirt.

1,548 Grm. geschmolzenes Chlorkalium gaben 2,307 Grm. Kieselfluorkalium. Die Berechnung verlangt 2,293 Grm.

2,038 Grm. Chlornatrium lieferten 3,2977 Grm. Kieselfluornatrium, entsprechend 0,809 Grm. Natrium. Die Berechnung ergiebt 0,808 Grm. Natrium.

Auch zur Fällung von Baryt mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure zur Trennung vom Strontian empfiehlt Rose einen geringen Zusatz von Alkohol.

Quantitative Bestimmung der Oxalsäure und Trennung derselben von der Phosphorsäure.

Nach H. Rose *) ist die Bestimmung der Oxalsäure mittelst eines Kalksalzes nicht so genau, als die umgekehrte Bestimmung des Kalks durch Oxalsäure, indem der oxalsaure Kalk die Neigung besitzt, kleine Mengen des überschüssigen Kalksalzes mit sich niederzureifsen. Rose zieht defshalb die Bestimmung der Oxalsäure mittelst Reduction von Goldchloridlösung

*) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie LXXX, 549.

vor. Diese Methode hat zudem den Vorzug, dafs sie auch bei Gegenwart von Phosphorsäure anwendbar ist.

Die Reduction der Goldchloridlösung geht mit Leichtigkeit von Statten, wenn die Auflösung der oxalsauren Verbindung keine oder nur wenig freie Chlorwasserstoffsäure enthielt. Bei viel Chlorwasserstoffsäure erfolgt oft gar keine Reduction und selbst nach Verdünnung mit viel Wasser erst nach langem Kochen. Weder Schwefelsäure noch Phosphorsäure äufsern eine ähnliche Wirkung, wie Chlorwasserstoffsäure. Soll neben der Oxalsäure die Phosphorsäure bestimmt werden, so wird das überschüssig angewandte Goldchlorid (oder Natriumgoldchlorid) entweder durch Kochen mit Oxalsäure oder durch Ausfällung mit Schwefelwasserstoff entfernt.

Bestimmung des Jods.

Rabourdin *) benutzt zur Entdeckung und selbst zur quantitativen Bestimmung des Jods das bekannte Verhalten desselben gegen Chloroform. Versetzt man 10 Grm. einer Flüssigkeit, die $\frac{1}{10000}$ ihres Gewichts Jodkalium enthält, mit zwei Tropfen Salpetersäure, 15—20 Tropfen Schwefelsäure und einem Grm. Chloroform, so nimmt dasselbe beim Schütteln noch eine deutlich violette Farbe an. Diese Färbung ist um so intensiver, je gröfser die Menge von Jod, und kann durch Vergleichung mit der Farbe, die man mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt erhält, zur annähernden Bestimmung des Jods dienen.

Rabourdin hat auf solche Weise den Jodgehalt verschiedener Leberthransorten bestimmt. — 50 Gramm Leberthran

*) Compt. rend. des l'Ac. des Sc. XXXI, 784.

werden mit einer Lösung von 5 Grm. kaustischem Kali in 15 Grm. Wasser eingedampft und verkohlt. Den wässerigen Auszug versetzt man mit 10 Tropfen Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure, und nachdem die Mischung erkaltet ist, mit 4 Grm. Chloroform. Das Chloroform nimmt beim Schütteln sogleich eine violette Farbe an, setzt sich auf dem Boden des Gefäfses ab und kann ohne Verlust decantirt und mit Wasser gewaschen werden.

Zum Vergleich bereitet man sich eine titrirte Lösung von 1 Centigramm Jodkalium auf 100 Grm. Wasser und setzt von dieser Lösung einem Gemenge von 4 Grm. Chloroform mit 20 Tropfen Schwefelsäure und 2—3 Tropfen Salpetersäure so lange zu, bis das Chloroform nach gehörigem Umschütteln eine Farbe von derselben Intensität, wie oben, angenommen hat. Das verbrauchte Jodkalium entspricht dem in der zur Bestimmung angewandten Menge Leberthran enthaltenen.

Die Mengen von Jod, die Rabourdin nach seiner Methode in drei verschiedenen Sorten Leberthran fand, verhielten sich wie 14 : 12 : 12. Im Mittel enthielten 50 Grm. Thran 1 Milligramm Jod.

Rabourdin hat sich durch besondere Versuche überzeugt, dafs einer wässerigen Lösung sämmtliches freie Jod durch Schütteln mit Chloroform entzogen wird.

Rabourdin bemerkt ferner, dafs die violette Farbe, die das Jod dem Chloroform ertheilt, in eine weinrothe verwandelt wird, sobald die geringste Menge von Aether zugegen, und empfiehlt diefs Verhalten zur Erkennung einer Verfälschung des Chloroforms durch Aether.

Nachweisung von Jod in Mineralwasser.

Casaseca *) schlägt zur Nachweisung des Jods vor, das zur Trockne gebrachte Salzgemenge, in welchem man Jod vermuthet, mit Essigäther auszuziehen, in welchem sich die Alkaliverbindung des Jods lösen soll, während die übrigen Salze, namentlich die Brommetalle, darin unlöslich sind. Der Auszug mit Essigäther wird verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Salpetersäure und Stärkekleister versetzt.

Reagenz auf Zucker.

Maumené **) hat ein neues einfaches Reagenz auf Zucker vorgeschlagen. Dasselbe gründet sich auf die Schwärzung, die der Zucker erfährt, wenn er mit Zinnchlorid einer höheren Temperatur ausgesetzt wird. Maumené tränkt weifsen Merino mit einer Lösung von Zinnchlorid in Wasser (1 Thl. Zinnchlorid und 1 Thl. Wasser), trocknet bei 100° und schneidet das Gewebe in Streifen. Wird ein solcher Streifen mit einer zuckerhaltigen Flüssigkeit über einer Kohle oder Kerzenflamme gelinde erhitzt (Maumené giebt die zu beachtende Temperatur nicht genauer an), so wird er selbst bei geringen Mengen Zucker deutlich geschwärzt. Eine Mischung von 10 Tropfen diabetischen Harns mit 10 CC. Wasser färben nach Maumené den Merino noch vollkommen braunschwarz.

*) Compt. rend. de l'Ac. des Sc. XXX, 821.

**) Daselbst XXX, 314.

Prüfung der Chinarinden mittelst Chloroform.

Rabourdin *) empfiehlt die Löslichkeit des Chinins und Cinchonins in Chloroform zu benutzen, um die Quantität dieser beiden Alkaloïde in den käuflichen Chinarinden zu bestimmen. Rabourdin verfährt hierbei folgendermafsen.

Zwanzig bis vierzig Grm. käufliche Chinarinde werden gepulvert, durch ein Haarsieb gesiebt und auf einem Trichter so lange mit schwach salzsaurem Wasser (20 Grm. Salzsäure auf 1 Kilogramm Wasser) ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit vollkommen farb- und geschmacklos geworden ist. Die erhaltene Lösung versetzt man mit 5 bis 6 Grm. Kalihydrat und 10 bis 15 Grm. Chloroform, schüttelt heftig und läfst absetzen. Nach einer halben Stunde hat sich das Chloroform mit der ganzen Menge der Basen in halbfester Form am Boden abgeschieden. Dasselbe wird, nachdem die überstehende rothe Flüssigkeit durch Decantation entfernt worden, wiederholt mit Wasser gewaschen und in einer kleinen Porcellanschale im Wasserbade getrocknet. War die angewandte Chinarinde graue Rinde, so ist das so erhaltene Product mit einer beträchtlichen Menge von Chinaroth vermischt und mufs hiervon gereinigt werden. Man löst zu dem Ende das rohe Product in verdünnter Salzsäure und versetzt nach und nach mit Ammoniak so lange, bis das Chinaroth vollständig gefällt ist und sich weifse Wolken von reinem Cinchonin zu bilden beginnen. Man filtrirt und fällt mit überschüssigem Ammoniak; der Niederschlag ist reines Alkaloïd, das getrocknet und gewogen wird. 40 Grm. grauer Rinde gaben in zwei Versuchen 0,190 und 0,195 Grm. Alkaloïd. Nach dem letzteren würde 1 Kilogramm 4,87 Grm. enthalten.

*) Compt. rend. de l'Ac. des Sc. XXXI, 782.

Die gelbe Chinarinde liefert beim Verdunsten des Chloroformauszugs sogleich reines Alkaloïd (Cinchonin und Chinin).

---

e. Aschenanalysen.

Asche der Roſskastanie und des Wallnufsbaumes während verschiedener Vegetationsperioden.

E. Staffel *) hat in einer von der philosophischen Facultät zu Jena gekrönten Untersuchung die Frage zu beantworten gesucht, ob die Menge der Aschenbestandtheile in den gleichen Organen einer und derselben Pflanze während der früheren und späteren Vegetationsperiode verschieden sey. Wir entnehmen derselben die folgenden Resultate :

Roſskastanie (Aesculus Hippocastanum). — Die einzelnen Theile, Holz, Rinde und Blätter wurden im Herbst 1849 und Frühjahr 1850 gesammelt. Das Holz vom Frühjahr 1850 bestand aus jungen Trieben.

Die Bestimmung des Aschengehalts der trocknen Substanz und des Vegetationswassers gab folgende Zahlen :

		Trockne Substanz	Wasser	Aschenprocente der trocknen Subst.
Holz	Frühjahr	10,99	89,01	10,90
	Herbst	50,10	49,90	3,38
Rinde	Frühjahr	15,46	84,54	8,68
	Herbst	48,27	51,73	6,57
Blätter	Frühjahr	17,91	82,09	7,68
	Herbst	43,73	56,27	7,52.

Zusammensetzung der Asche nach Abzug von Kohlensäure und Sand :

---

*) Archiv der Pharmacie LXIV, 1.

	Holz		Rinde		Blätter	
	Frühjahr	Herbst	Frühjahr	Herbst	Frühjahr	Herbst
Chlorkalium . .	10,47	2,97	9,55	2,50	4,64	8,55
Kali	57,57	17,54	54,95	22,61	46,38	14,17
Kalkerde . . .	5,92	50,99	9,24	61,34	13,17	40,48
Magnesia . . .	4,08	5,17	4,36	3,99	5,15	7,78
Thonerde . . .	0,00	0,23	0,00	0,18	0,41	0,51
Manganoxyduloxyd	0,31	0,63	1,66	0,30	1,62	4,68
Eisenoxyd . . .	0,00	Spuren	0,00	0,00	0,00	0,00
Phosphorsäure .	19,02	21,73	19,54	6,95	24,40	8,22
Schwefelsäure . .	0,82	0,00	0,00	1,04	2,44	1,68
Kieselsäure . .	1,80	0,71	0,67	1,06	1,75	13,91
	110,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Wallnuſsbaum (Juglans regia). — Der Baum, von dem die verschiedenen Organe genommen, stand auf einem sehr gyps- und kalkreichen Boden.

Aschengehalt und Feuchtigkeit:

		Trockne Substanz	Wasser	Aschenprocente d. getrockneten Subst.
Holz	Frühjahr	8,96	91,04	10,03
	Herbst	49,43	50,57	2,98
Rinde	Frühjahr	15,68	84,22	8,75
	Herbst	57,52	42,48	6,40
Blätter	Frühjahr	17,85	82,15	7,72
	Herbst	36,69	63,31	7,00.

Zusammensetzung der Asche nach Abzug von Kohlensäure und Sand:

	Holz		Rinde		Blätter	
	Frühjahr	Herbst	Frühjahr	Herbst	Frühjahr	Herbst
Chlorkalium . .	3,10	0,65	1,94	0,90	1,04	1,73
Kali	40,77	14,88	44,52	11,06	42,04	25,48
Kalkerde . . .	22,24	55,92	18,37	70,08	26,86	53,64
Magnesia . . .	8,92	8,09	7,25	10,54	4,55	9,83
Thonerde . . .	0,00	0,00	0,00	0,29	0,17	0,06
Eisenoxyd . . .	2,71	2,23	0,85	0,40	0,42	0,52
Manganoxyduloxyd	0,00	Spuren	0,00	0,00	0,00	Spuren
Phosphorsäure .	14,89	12,21	19,93	5,85	21,12	4,04
Schwefelsäure . .	4,94	3,15	4,45	0,14	2,58	2,65
Kieselsäure . .	2,41	2,87	2,67	0,70	1,20	2,02
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Aschenanalyse von Weizen und Weizenstroh; von *Baer* *).

Die Analyse wurde nach der von Rose angegebenen fractionirten Methode, durch Ausziehen der Kohle mit Wasser und Salzsäure und Einäschern des Rückstandes ausgeführt.

Weizenkörner. — Nach Abzug der unwesentlichen Bestandtheile.

		Sauerstoffgehalt	
Kali	27,36	4,65	
Chlorkalium .	1,09	„	
Kalkerde . .	4,01	1,15	11,18
Magnesia . .	12,95	5,02	
Eisenoxyd . .	1,19	0,36	
Phosphorsäure	45,85	25,74	
Kieselsäure .	7,55	3,92	
	100,00.		

Die Menge des Schwefels wurde besonders in den nicht eingeäscherten Körnern durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter bestimmt. Zwei Bestimmungen ergaben 0,171 und 0,153 pC. Schwefel.

Weizenstroh. —

		Sauerstoff	
Kali	11,77	2,00	
Chlorkalium .	4,32	„	
Chlornatrium .	0,46	„	
Kalkerde . .	2,65	0,76	4,21
Magnesia . .	3,52	1,37	
Eisenoxyd . .	0,59	0,18	
Phosphorsäure	4,03	2,26	
Schwefelsäure	1,93	1,16	
Kieselsäure .	70,73	36,75	
	100,00.		

Die Schwefelbestimmung gab auf 100 Stroh 0,210 Theile Schwefel.

*) Archiv der Pharmacie LXI, 267.

Aschenanalyse von Cactus; von *Field* *).

Die frische Pflanze enthielt 85,09 pC. Wasser; bei 100° getrocknet lieferte sie 16,79 pC. Asche.

Zusammensetzung nach Abzug von Sand, Kohle und Kohlensäure:

Kali	7,83
Natron	28,20
Chlornatrium	14,87
Kalk	10,65
Magnesia	7,75
Manganoxyd	0,34
Schwefelsäure	6,09
Phosphorsäure	6,40
Kieselsäure	16,50
Phosphors. Eisenoxyd	1,38
	100,00.

Asche von Hafer, Heu und dem Rückstand von der Destillation des Kartoffelbranntweins; von *A. Porter* **).

	Hafer	Heu	Kartoffelrückstand
Chlornatrium	—	5,09	4,00
Kali	12,94	20,80	38,52
Natron	2,02	10,85	4,47
Kalk	3,00	8,24	5,19
Magnesia	7,08	4,01	7,33
Eisenoxyd	0,60	1,83	1,50
Phosphorsäure	17,35	15,43	16,78
Schwefelsäure	0,49	2,11	6,10
Kieselsäure	53,97	30,01	2,84
Kohlensäure	„	0,68	12,27
	97,45	99,05	99,00.

*) Quarterly Journ. of the Chem. Soc. IX, 57.

**) Silliman's Journ. IX, 20.

Aschenanalysen von spanischen Kartoffeln und Eddo;

von *Thornt. J. Herapath* *).

I. Convolvulus batatas (spanische Kartoffeln). — Die frische Kartoffel enthielt 66,73 pC. Wasser, 31,76 pC. organische Substanz und 1,51 pC. Asche.

II. Arum esculentum Linn. (Eddo). — Die frische Wurzel enthielt 1,65 pC. Asche.

Procentische Zusammensetzung der Aschen, nach Abzug von Kohlensäure, Kohle und Sand:

		I.	II.
Löslich	Kali	34,49	45,15
	Chlorkalium	14,51	—
	Chlornatrium	13,39	8,12
	Schwefelsäure	8,34	3,79
	Phosphorsäure	1,03	4,75
Unlöslich	Kalk	14,26	18,27
	Magnesia	1,67	—
	Eisenoxyd	1,53	1,14
	Thonerde	Spur	Spur
	Schwefelsäure	—	1,27
	Phosphorsäure	8,37	11,40
	Kieselsäure	2,41	6,10
		100,00	100,00.

Asche der Kolbenhirse;

von *R. Wildenstein* **).

Die Hirse war auf dem Hofgute Geisberg bei Wiesbaden auf einem aus der Verwitterung des Taunusschiefers hervor-

*) Quarterly Journ. of the Chem. Soc. III, 193.

**) Journ. für pract. Chemie XLIX, 152.

gegangenen Boden gebaut. Die lufttrockne Hirse hinterliefs 3,332 pC. Asche.

Zusammensetzung in 100 Theilen :

Chlorkalium	0,208
Kali	14,147
Magnesia	9,217
Kalk	1,037
Eisenoxyd	0,599
Manganoxyduloxyd	Spuren
Phosphorsäure	28,643
Schwefelsäure	0,099
Kieselsäure, in Natron löslich .	5,524
„ „ „ unlöslich	39,538
	99,795.

Zur Schwefelbestimmung wurde ein Theil der Hirse mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali oxydirt. Sie ergab 0,0204 pC. Schwefel.

Analyse der Asche von Kalb- und Rindfleisch;

von *E. Staffel* *).

Das Kalbfleisch wurde von der Brust des frisch geschlachteten Thieres genommen und von Häuten und Fett vollkommen gereinigt. Es liefs beim Trocknen 22,36 pC. trocknes Fleisch. 100 Theile des letzteren lieferten 3,60 pC. Asche.

Der Gehalt des Rindfleisches an trockner Substanz betrug 27,37 pC., der Aschengehalt der letzteren 3,30 pC.

---

*) Archiv der Pharmacie LXIV, 148.

	Kalbfleisch	Rindfleisch
Chlornatrium . .	10,58	7,49
Chlorkalium . .	—	4,01
Natron	2,35	2,61
Kali	34,39	34,91
Kalkerde . . .	1,45	5,08
Magnesia . . .	1,99	2,35
Thonerde . . .	Spuren	Spuren
Eisenoxyd . . .	0,27	0,96
Phosphorsäure . .	48,13	39,28
Schwefelsäure . .	—	1,77
Kieselerde . . .	0,81	1,51
	100,00	100,00.

Das Sauerstoffverhältnifs der Base zur Säure ist beim Kalbfleisch wie 2 : 7, beim Rindfleisch wie 2 : 5.

Asche vom Eiweifs und Eigelb der Hühnereier;

von *Th. Poleck* *).

Die Analyse geschah nach der von H. Rose beschriebenen fractionirten Methode, durch Ausziehen der verkohlten Substanz mit Wasser, Salzsäure und Einäschern des Rückstandes mit Platinchlorid. Wir geben in Folgendem das Gesammtresultat der Analyse:

	Eiweifs	Eigelb
Chlornatrium . . .	9,16	—
Chlorkalium . . .	41,29	—
Natron	23,04	5,12
Kali	2,36	8,93
Kalk	1,74	12,21
Magnesia	1,60	2,07
Eisenoxyd	0,44	1,45
Phosphorsäure . .	4,83	63,81
Phosphorsäurehydrat	—	5,72
Schwefelsäure . .	2,63	—
Kieselsäure . . .	0,49	0,55
Kohlensäure . . .	11,60	—
	99,18	99,86.

*) Pogg. Annalen LXXIX, 155.

Der Gehalt des Eiweifses an anorganischen Bestandtheilen betrug 0,59 pC., der des Eigelbs 1,523 pC.; 29 Eier gaben 719,742 Grm. Eiweifs und 427,361 Grm. Eigelb.

Analyse der Asche von dem Fleisch, Serum und Blutkuchen eines Pferdes;

von *R. Weber* *).

Die Analyse geschah auf zweierlei Weise. Ein Theil der Substanz wurde in einem Tiegel verkohlt, die Kohle nacheinander mit Wasser und Salzsäure ausgelaugt und der Rückstand für sich eingeäschert. Ein anderer Theil wurde sogleich unverkohlt mit den genannten Agentien extrahirt und der Rückstand ebenfalls für sich eingeäschert.

Pferdefleisch. — Dasselbe verlor bei 100° C. 79,55 pC. Feuchtigkeit. Das getrocknete Fleisch enthielt 4,14 pC. Asche. Das Gesammtresultat der nach den beiden genannten Methoden ausgeführten Analysen ist :

	verkohltes Fleisch	nicht verkohltes Fleisch
Chlornatrium .	1,47	7,21
Kali	39,95	34,45
Natron . . .	4,86	6,08
Kalkerde . . .	1,80	2,33
Magnesia . . .	3,88	3,46
Eisenoxyd . .	1,00	0,98
Phosphorsäure .	46,74	45,21
Schwefelsäure .	0,30	—
	100,00	99,72.

Der wässerige Auszug des Fleisches, im Betrage von 77,63 der ganzen Aschenmenge, zeigte folgende Zusammensetzung :

---

*) Pogg. Annalen LXXXI, 91.

Chlornatrium .	9,37 pC.
Kali	38,01 „
Natron . . .	6,37 „
Kalkerde . . .	0,99 „
Magnesia . .	1,56 „
Eisenoxyd . .	0,67 „
Phosphorsäure .	43,12 „
	100,09 pC.

Serum. — Dasselbe besafs ein spec. Gewicht von 1,29 und verlor beim Trocknen 90,91 pC. Wasser. Das bei 100° getrocknete Serum enthielt 8,34 pC. Asche.

	verkohltes Serum	nicht verkohltes Serum
Chlornatrium .	65,21	72,88
Kali	2,80	2,95
Natron . . .	15,27	12,93
Kalkerde . . .	2,06	2,28
Magnesia . . .	0,25	0,27
Eisenoxyd . .	0,22	0,26
Phosphorsäure .	2,15	1,73
Schwefelsäure .	1,86	2,10
Kohlensäure . .	8,69	4,40
Kieselsäure . .	0,26	0,20
	98,77	100,00.

Der wässerige Auszug des coagulirten Serums (89,60 pC. vom Ganzen) zeigte folgende Zusammensetzung :

Chlornatrium .	81,32
Kali	2,64
Natron . . .	7,87
Kalkerde . .	0,14
Magnesia . .	0,03
Eisenoxyd . .	0,03
Phosphorsäure .	0,65
Schwefelsäure .	2,34
Kohlensäure .	4,90
	99,92.

Blutkuchen. — Der mittelst Löschpapier vom Serum möglichst befreite Blutkuchen verlor bei 100° 67,02 pC. Wasser und enthielt im getrockneten Zustande 2,58 pC. Asche.

	verkohlter Blutkuchen	nicht verkohlter Blutkuchen
Chlorkalium .	6,22	29,87
Chlornatrium .	16,43	17,36
Kali	38,64	22,36
Natron . . .	4,21	3,55
Kalkerde . .	2,49	2,58
Magnesia . .	0,52	0,53
Eisenoxyd . .	10,79	10,43
Phosphorsäure .	12,74	10,64
Schwefelsäure .	0,03	0,09
Kohlensäure .	7,52	2,17
Kieselsäure . .	0,41	0,42
	100,00	100,00.

Die Asche des wässerigen Auszugs vom nicht verkohlten Blutkuchen betrug 71,06 pC. der Gesammtmenge und hatte folgende Zusammensetzung :

Chlorkalium .	41,40
Chlornatrium .	24,06
Kali	21,03
Kalkerde . .	0,33
Magnesia . .	0,15
Eisenoxyd . .	0,28
Phosphorsäure .	7,49
Schwefelsäure .	0,13
Kohlensäure .	3,00
	97,87.

Analyse von Ochsenblut und Kuhmilch;

von *R. Weber* *).

Die Einäscherung geschah nach der von Rose angegebenen Methode mittelst Platinschwamm.

Ochsenblut. — Der wässerige Auszug der Asche reagirte stark sauer, enthielt aber keine Spur Kohlensäure. Die Aschenprocentmenge wurde nicht bestimmt.

Chlornatrium . .	46,66 pC.
Natron . . .	31,90 „
Kali	7,00 „
Kalkerde . . .	0,73 „
Magnesia . .	0,24 „
Eisenoxyd . .	7,03 „
Phosphorsäure .	4,17 „
Schwefelsäure .	1,16 „
Kieselsäure . .	1,11 „
	100,00 pC.

Kuhmilch. — Der wässerige Auszug der Asche reagirte stark alkalisch, enthielt aber keine Kohlensäure.

Chlornatrium .	16,23
Chlorkalium .	9,49
Kali	23,77
Kalkerde . .	17,31
Magnesia . .	1,90
Eisenoxyd . .	0,33
Phosphorsäure .	29,13
Schwefelsäure .	1,15
Kieselsäure .	0,09
	99,40.

*) Pogg. Ann. LXXXI, 402.

Sachregister

über

Band LXXIII, LXXIV, LXXV und LXXVI

oder

Jahrgang 1850 der Annalen.

A.

Aceton, Verhalten desselben gegen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak LXXVI 294.
Aconitin, Zusammensetzung desselben, nach Planta LXXI 257.
Aethaminschwefelsäure, v. Strecker LXXV 47.
Aetherarten, über die Darstellung derselben, mit Hülfe von Kali und verschiedenen natürlichen Balsamen, von Scharling LXXIV 230.
Aetherbildung, Beobachtungen über dieselbe, von Graham LXXV 108.
Aether und Cyansäure LXXIV 208.
Aethylacetamid LXXVI 334.
Aethylamin, Bildung desselben aus Bromäthyl und Ammoniak LXXIV 159.
— über eine neue Bildungsweise desselben, v. Strecker LXXV 46.
— Darstellung und Eigenschaften desselben, nach Wurtz LXXVI 325.
— Wirkung des Chlors, Broms und Jods darauf LXXVI 327.
— Wirkung der Wärme darauf LXXVI 327.
— Einwirkung von Bromäthyl darauf LXXIV 144.
— Verhalten desselben gegen Platinchlorür LXXVI 331.
— essigsaures LXXVI 334.
— oxalsaures LXXV 334
— kohlensaures LXXVI 330.
— schwefelsaures LXXVI 331.
— schwefelwasserstoffs. LXXVI 331.
Aethylamin, salpetersaures LXXVI 331.
— salzsaures LXXVI 329
— -Goldchlorid LXXVI 330.
— -Platinchlorid LXXVI 330.
— -Quecksilberchlorid LXXVI 330.
Aethylamylanilin LXXIV 158.
Aethylanilin LXXIV 129.
— bromwasserstoffs. LXXIV 131.
— -Platinchlorid LXXIV 132.
— Einwirkung des Bromäthyls auf dasselbe LXXIV 133.
— Einwirkung von Jodmethyl auf dasselbe LXXIV 152.
— Einwirkung des Bromamyls auf dasselbe LXXIV 156.
Aethyl-Bioxysulfocarbonat, üb. einige Zersetzungsproducte desselben, v. Debus LXXV 121.
— -bromanilin LXXIV 145.
— -bisulfuret, saures kohlensaures, mit saurem kohlensaurem Aethylsulfuret LXXV 141.
— -Bleisulfuret, kohlens. LXXV 133.
— -chloranilin LXXIV 143.
— -kaliumsulfuret, kohlensaures LXXV 130.
— -Kupfersulfuret, kohlensaures, mit Kupfersubsulfuret LXXV 139.
— -nitranilin LXXIV 146.
— -oxamid LXXVI 334.
— -oxyd, carbanilsaures LXXVI 291.
— -oxyd, schwefelkohlens. LXXV 125.
— -silbersulfuret LXXV 135.

Aethylstibylsäure LXXV 330.
— -Unterschwefelsäure, identisch mit Sulfäthylschwefelsäure LXXVI 289.
— -zinksulfuret LXXV 135.
Agrestemmin LXXIV 351.
Alanin, Bildung von Milchsäure daraus LXXV 42.
— von Strecker LXXV 29.
— -Baryt LXXV 38.
— -Bleioxyd LXXV 38.
— -Kupferoxyd LXXV 36.
— -Platinchlorid LXXV 35.
— salpetersaures LXXV 33.
— salzsaures LXXV 34.
Alaunfels von Gleichenberg, über denselben, von Fridau LXXVI 107.
Aldehyd-Ammoniak, Verhalten von Blausäure dagegen LXXV 28.
Alizarin, nach Wolff u. Strecker LXXV 3.
— -säure, identisch mit Phtalsäure LXXV 12.
Alkaloïde, über die Constitution derselben, von Werthheim LXXIII 208.
Ammelid LXXIII 246.
Ammoniak, Einwirkung des Bromäthyls auf dasselbe LXXIV 159.
— über die angebliche Bildung desselben aus Schwefelwasserstoff u. atmosphärischer Luft, von Fleitmann LXXVI 127.
— über die demselben homologe Reihe von Basen, von Wurtz LXXVI 317.
— amyloxydschwefels. LXXV 283.
— arsenigsaures LXXIV 310.
— borsaures LXXVI 261.
— chromsaures LXXVI 252.
— molybdänsaures LXXVI 272.
— -Quecksilberchlorid, chromsaures LXXVI 253.
Ammoniumsulfuret, sulfocarbaminsaures LXXIII 27.
Amyl; Zersetzungsproduct der Capronsäure durch den galvanischen Strom LXXV 267.
— Isolirung desselben LXXIV 41.
Amylamin, Darstellung und Eigenschaften, nach Wurtz LXXVI 334.
— bromwasserstoffs. LXXVI 336.
— salzsaures LXXVI 335.
— -Platinchlorid LXXVI 335.
Amylanilin LXXIV 153.
Amylanilin, Einwirkung von Bromamyl darauf LXXIV 155.
— -äthylanilin LXXIV 158.
Amylen LXXV 280.
Amyloxamid LXXVI 336.
Amyloxyd, capronsaures LXXV 254.
Amyloxydschwefelsäure u. einige ihrer Salze, von Kekulé LXXV 275.
Amylunterschwefelsäure, v. Danson LXXVI 290.
— -wasserstoff LXXIV 55.
Aneroïdbarometer, nach Lovering LXXVI 133.
Anilin, Einwirkung des Bromäthyls auf dasselbe LXXIV 128.
— Einwirkung des Bromamyls auf dasselbe LXXIV 153.
— Zersetzung desselben durch salpetrige Säure LXXVI 285.
Anilocyansäure LXXIV 13.
Animalisirung der Baumwollenfaser, nach Broquette LXXVI 372.
Anisidin, v Stenhouse LXXIV 300.
Anisol und Phenetol, Untersuchung darüber, v. Cahours LXXIV 298.
Antimon, Krystallform desselb. LXXVI 244.
— -Cyanwasserstoff LXXIV 86.
— -Cyanchlorid LXXIV 87.
Apiin, von Planta und Wallace LXXIV 262.
— Veränderung desselben durch Kochen mit Wasser LXXIV 267.
— Veränderung desselben durch Kochen mit verdünnten Säuren LXXIV 269.
— Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure auf dasselbe LXXIV 273.
— Einwirkung der Alkalien auf dasselbe LXXIV 274.
— Einwirkung von Chlorgas auf dasselbe LXXIV 275.
— Einwirkung von Salpetersäure auf dasselbe LXXIV 276.
— Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf dasselbe LXXIV 277.
Aridium, ein wahrscheinlich neues Metall, v. Ullgreen LXXVI 239.
Arsen, Krystallf. desselben LXXVI 244.
— und Mangan, über den Zustand, in welchem dieselben in dem Sinter des Kochbrunnens zu Wiesbaden vorkommen, v. Fresenius LXXV 172.

Arsenige Säure, Realgar und Auripigment, Bemerkungen darüber, von Hausmann LXXIV 188.
— über einige Salze derselben, von Stein LXXIV 218.
— Verhalten derselben gegen Albumin, v. Edwards LXXVI 365.
Aschenbestandtheile, über die Bestimmung derselben, v. Strecker LXXIII 339.
Asparaginsäure aus Aepfelsäure, von Wolff LXXV 293.
Atmosphäre, Ammoniakgehalt derselben, v. Horsford LXXIV 243.
Atropin, Zusammensetzung desselben LXXIV 246.
Auripigment LXXIV 188.
Ausdehnung, mechanische v. Flüssigkeiten v. Berthelot LXXVI 129.
Axen, optische, über den Winkel derselben bei zweiaxigen Krystallen, von Zamminer LXXVI 121.
Azoxibenzid LXXV 70.

B.

Baryt, arsenigsaurer LXXIV 220.
— arsensaurer LXXVI 250.
— binitrodiphenamins. LXXV 69.
— borsaurer LXXVI 263.
— capronsaurer, Einwirkung der Wärme darauf LXXV 256.
— cyamelursaurer LXXIII 240.
— hippursaurer und benzoësaurer LXXV 192.
Basen, über zwei neue Reihen flüchtiger organischer, v. Hofmann LXXIII 91.
— Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen org., von Hofmann LXXIII 180, und LXXIV 1, 33 und 117, LXXV 356.
— organ., über einige Salze derselben, v. Elderhorst LXXIV 77.
— — über die Wirkung der Salpetersäure auf dieselben, v. Anderson LXXV 80.
— über die Zusammensetzung einiger natürlichen organischen Salzbasen. von Planta LXXIV 245.
Baumwollenfaser, Animalisirung derselben, n. Broquette LXXVI 000.
Benzamid LXXV 195.
Benzoïlanilid LXXVI 304.
Benzoïlureid LXXVI 305.
Benzoïlwasserst.-Chlorbenzoïl LXXVI 306.
Benzophenid LXXV 75.
Bernsteinsäure, Bildung derselben durch Gährung, nach Dessaignes LXXIV 279.
— Darstellung derselben aus dem Rückstand von der Salpeteräthereibereitung, von Reich LXXVI 280.
— Bildung derselben durch Oxydation von Buttersäure, v. Dessaignes LXXIV 361.
— Vorkommen im menschl. Körper, von Heintz LXXVI 369.
Bichlorsalicyläther LXXIV 312.
Bilin, über dasselbe, v. Enderlin LXXV 166.
Binitroanisidin LXXIV 306.
Binitroanisol LXXIV 299.
— Einwirkung von Schwefelammonium auf dasselbe LXXIV 301.
Binitrobenzoësäure LXXV 73.
Binitrobenzophenid LXXV 77.
Binitrobromnaphtalin LXXVI 300.
Binitrodiphenaminsäure LXXV 68.
Binitrophenetol LXXIV 315.
Binitrosalicyläther LXXIV 313.
Bittermandelöl, Verbindungen desselben, von Laurent und Gerhardt LXXVI 302.
Blausäure, Bereitung der wasserfreien LXXIII 218.
Blei im Meerwasser, nach Malaguti, Durocher u. Sarzeaud LXXVI 221.
Bleioxyd, amyloxydschwefelsaures LXXV 290.
— moringerbsaures LXXVI 352.
Bleisulfuret, sulfocarbamins. LXXIII 29.
Blut, Analyse desselben, von Roser LXXIII 334.
— über den Kaligehalt desselben, von Enderlin LXXV 150.
— über die Anwesenheit der Galle in demselben, von Enderlin LXXV 167.
— vom Pferde und Ochsen, Aschenanalyse desselben, von Weber LXXVI 386.
Blutbewegung, von Volkmann LXXVI 137.
Borax, Verhalten desselben zu Säuren, von Schweizer LXXVI 267.
Borsäure, Salze derselben, von Laurent LXXVI 257.
Brenzmoringerbsäure LXXVI 351.
Brod, Zusammensetzung desselben, nach Keller LXXVI 363.

Bromanilin, Einwirkung des Bromäthyls auf dasselbe LXXIV 145.
Bromstibäthyl LXXV 340.
Brucin, flufssaures LXXIV 79.
Buttersäure, Bildung derselben durch Oxydation von Terpentinöl LXXV 105.

C.

Cactus, Aschenanalyse desselben, v. Field LXXVI 382.
Caffein, Notiz über einige Zersetzungsproducte desselben, von Rochleder LXXIII 56.
Caincasäure, Zusammensetzung nach Rochleder und Hlasiwetz LXXVI 000.
Calcium, Aequivalent desselben, nach Erdmann u. Marchand LXXVI 219.
Capron, Einwirkung der Salpetersäure darauf LXXV 262.
Capronsäure und Oenanthylsäure, Beiträge zur Geschichte derselben, von Brazier und Gofsleth LXXV 249.
— Zersetzung derselben mittelst des galvanischen Stromes LXXV 265.
Caproyl, Zersetzungsproduct der Oenanthylsäure durch den galvanischen Strom LXXV 271.
Caprylen, Zersetzungsproduct von fetten Säuren durch die Hitze LXXVI 288.
Carbanilethan LXXVI 291.
Carbanilmethylan LXXVI 292.
Carbolsäure, durch Zersetzung des Anilins mittelst salpetriger Säure erhalten LXXVI 285.
Cephaëlis Ipecacuanha, Untersuchung der Wurzel derselben, v. Willigk LXXVI 342.
Cerebrin, Bestandtheil der Karpfeneier LXXVI 361.
Chinin, Reagentien auf dasselbe, v. Vogel LXXIII 221.
— Zersetzung durch Kali LXXIII 210.
— cyanursaures LXXIV 84.
— flufssaures LXXIV 79.
— harnsaures LXXIV 82.
— moringerbsaures LXXVI 352.
Chiococca racemosa, Untersuchung der Wurzel derselben, von Rochleder u. Hlasiwetz LXXVI 338.
Chiococcasäure, Zersetzungsproduct der Caincasäure LXXVI 341.
Chlor, Einwirkung desselben auf Metallchloride bei Gegenwart von Chloralkalien, nach Sobrero und Selmi LXXVI 234.
Chloranilin, Einwirkung des Bromäthyls auf dasselbe LXXVI 143.
Chlorcalcium, spec. Wärme desselben LXXVI 105
Chlornaphtalinsäure ist gechlortes Alizarin LXXV 14.
Chlorphenyl LXXV 79.
Chlorphosphorstickstoff und seine Zersetzungsproducte, von Gladstone LXXVI 74.
Chlorschwefel, Verhalten des Antimons, Arsens und Zinns gegen dasselbe, v. Wöhler LXXIII 374.
— über eine daraus durch Einwirkung von feuchtem Chlor entstehende Verbindung, v. Millon LXXVI 235.
Cholesterin, Bestandtheil der Karpfeneier LXXVI 360.
— Untersuchung desselb., v. Heintz LXXVI 366.
Cholestrophan LXXIII 58.
— Notiz über dasselbe, v. Rochleder LXXIII 123.
Chrom, über das Aequivalent desselben und einige Hydrate des Chromoxyds, von Lefort LXXV 106.
Chromoxyd, Hydrate desselb. LXXV 107.
— salpetersaures LXXVI 248.
Chrysanisäther, von Stenhouse LXXIV 311.
Chrysanissäure, von Stenhouse LXXIV 308.
Cinchonin, chromsaures LXXIV 80.
— cyanursaures LXXIV 84.
— flufssaures LXXIV 80.
— harnsaures LXXIV 81.
— hippursaures LXXIV 85.
— oxalursaures LXXIV 84.
Condensation, über die, von Gasen, von Berthelot LXXVI 129.
Crotonöl, Prüfung desselben mittelst Alkohol, nach Pereira LXXVI 359.
Cumarin, in den Fahamblättern von Gobley LXXVI 354.
Cumen, Bestandtheil der flüchtigen Oele des Holzgeistes LXXVI 286.

Cuminsäure, über das Verhalten derselben im thierischen Organismus, von Hofmann LXXIV 342.
Cyamelursäure LXXIII 242.
Cyananilin, Verhalten desselben gegen Säuren und Basen LXXIII 180.
Cyanchlorid u. Cyanwasserstoffsäure, über einige Verbindungen derselben mit Metallchloriden, von Klein LXXIV 85.
Cyanstibäthyl LXXV 344.
Cyan-Titanchlorid LXXIII 219.
Cyanursäure und Aether, über die aus denselben entstehenden Verbindungen LXXIV 208.

D.

Dämpfe, Spannkraft derselben in höheren Regionen, nach Wisse LXXVI 175.
Daturin, Zusammensetzung desselben LXXIV 252.
— in dem Harn mit Stramonium vergifteter Personen nachgewiesen von Allan LXXIV 223.
Diamagnetismus LXXVI 199.
Diamylanilin LXXIV 155.
Diäthylamin, Bildung desselb. LXXIV 161.
Diäthylanilin LXXIV 136.
— bromwasserstoffs. LXXIV 137.
— -Platinchlorid LXXIV 138.
— Einwirkung des Bromäthyls auf dasselbe LXXIV 139.
Diäthylbromanilin LXXIV 139.
Diäthylchloranilin LXXIV 144.
Dicyanmelanilin LXXIV 1.
Diphenin LXXV 73.
Diphenreihe, über die stickstoffhaltigen Verbindungen derselben, v. Laurent u. Gerhardt LXXV 67.
Diplatinamin LXXVI 312.
— salpeter-oxalsaures LXXVI 316.
— salpetersaures LXXVI 316.
— sesquichlorwasserstoff-oxalsaures LXXVI 313.
— sesquisalpetersalz. LXXVI 313.
— sesquisalpetersaures LXXVI 315.
— zweifach salzsaures LXXVI 312.
— -Platinchlorid, zweifach salzsaures LXXVI 314.
Dulcose, über dieselbe, von Laurent LXXVI 358.

E.

Eddo, Aschenanalyse, von Herapath LXXVI 383.
Eier, vom Karpfen, Zusammensetzung ders. nach Gobley LXXVI 359.
Eis, latente Wärme desselben, von Person LXXVI 97.
— specifische Wärme desselben LXXVI 101.
Eisen, Aequivalent desselben, nach Maumené LXXVI 220.
— über einen Kohlenstickstoff und den Schwefelgehalt gewisser Eisensorten, von Buchner LXXIII 215.
— -chlorid-Cyanchlorid LXXIV 88.
— -chlorid-Cyanwasserstoff LXXIV 88.
— -oxyd, amyloxydschwefelsaures LXXV 291.
— salpetersaures LXXVI 247.
— -oxydul, amyloxydschwefelsaures LXXV 291.
Eiweifs, über das Gefrieren desselben, von Paget LXXVI 363.
Electromagnetismus, über die Gesetze desselben, von Müller LXXV 247.
Enthaarungsmittel, nach Boudet LXXVI 364.
Essigsäure, über fabrikmäfsige Darstellung derselben, von Beringer LXXIV 345.
— Bildung derselben durch Oxydation von Terpentinöl LXXV 105.
Euglena viridis, über eine darin vorkommende, mit dem Stärkemehl isomere Substanz, v. Gottlieb LXXV 51.

F.

Ferrocyannickel, Verbindungen desselben mit Ammoniak, von Reynoso LXXVI 277.
Festigkeit, Abhängigkeit derselben von der Temperatur, nach Baudrimont LXXVI 132.
Fibrin, über das der Muskelfaser, von J. Liebig LXXIII 125.
Fleisch vom Kalb und Rind, Aschenanalyse desselben, von Staffel LXXVI 384.
— vom Pferde, Aschenanalyse desselben, v. Weber LXXVI 386.

Fucusamid, v. Stenhouse LXXIV 287.
Fucusin, entdeckt von Stenhouse LXXIV 291.
— salpetersaures LXXIV 292.
— salzsaures LXXIV 294
— saures oxalsaures LXXIV 295.
— -Platinchlorid LXXIV 294.
Fucusol, von Stenhouse LXXIV 284.
Furfurin, Krystallform desselben LXXIV 204.
— -Platinchlorid LXXIV 283.
— salpetersaures LXXIV 283.
Fuselöl, physiologische Wirkung desselben LXXIII 213.

G.

Gallāpfel, chinesische Zusammens. derselben, nach Bley LXXVI 355.
Galle des Menschen, über dieselbe, von Enderlin LXXV 162.
Gase, über die Bewegung derselben, von Graham LXXVI 138
— Effusion derselben LXXVI 140.
— Transpiration derselben LXXVI 147.
Gehirnsubstanz, Erkennung derselben, nach Orfila LXXVI 366, nach Lassaigne LXXVI 366.
Gelbholz, über die Farbstoffe desselben, von Wagner LXXVI 347.
Githagin, v. Scharling LXXIV 351.
Glycocoll, über einen neuen, demselben homologen Körper, von Strecker LXXV 27.
— Zersetzungsproducte desselben, nach Schwarz LXXV 207.
Gummigutta, Zusammensetzung desselben, von Christison LXXVI 343.

H.

Harnstoff und Hippursäure, über die Gegenwart derselben im Ochsenblut, von Verdeil und Dollfus LXXIV 214.
Hipparaffin LXXV 201.
Hippursäure, amorphe Modification derselben LXXV 191.
— Krystallform derselben LXXIV 202.
— und Harnstoff im Ochsenblut LXXIV 214.
Hippursäure, über dieselbe und deren Oxydationsproducte durch Bleisuperoxyd, von Schwarz LXXV 190.
Holzgeist, physiologische Wirkung desselben LXXIII 213.
— über die flüchtigen Oele desselben, von Cahours LXXVI 286.
Hypoxanthin, LXXIII 333.

J.

Indigo, Bestimmung desselb. LXXV 242.
Inosit LXXIII 327.
Jod, über das Vorkommen desselben in Landpflanzen, nach Fehling LXXV 67.
— über das Vorkommen desselben in Süfswasserpflanzen, v. Chatin LXXV 61.
— -stibäthyl LXXV 338.

K.

Kadmium-Zinnamalgam, von Varrentrapp LXXIII 256.
— amyloxydschwefelsaures LXXV 283.
Kali, binitrodiphenamins. LXXV 69.
— borsaures LXXVI 259.
— cyamelursaures LXXIII 236.
— saures cyamelursaures LXXIII 244
— -Ammoniak, arsensaur. LXXVI 249.
— -Kalk, chromsaurer LXXVI 251.
— -Natron, arsens. LXXVI 249.
Kalium-Silberrhodanid LXXVI 96.
Kalk, arsenigsaurer LXXIV 221.
— arsensaurer LXXVI 250.
— borsaurer LXXVI 264.
— moringerbsaurer LXXV 252.
Kartoffeln, spanische, Aschenanalyse derselben, v. Herapath LXXVI 383.
Kieselfluorwasserstoffsäure, Anwendung derselben bei quantitativen Bestimmungen, v. H. Rose LXXVI 374.
Kleber und Stärkemehl im Weizen, von Rau LXXIV 108.
Kohle, reducirende Wirkung derselben, nach Schönbein LXXVI 275.
Kohlenoxyd, Verhalten desselben

gegen Kupferoxydullösungen, von Leblanc LXXVI 278.
Kohlenstickstoff LXXIII 215.
Kolbenhirse, Aschenanalyse, von Wildenstein LXXVI 383.
Kreatin, im Fleisch des Wallfisches nachgewiesen, von Price LXXVI 362.
Krystallform, über die, einiger organischen Körper LXXIV 200.
Kupfer, Legirung desselben mit Silber, nach Levol LXXVI 243.
— über das Aequivalent und einige Salze desselb., v. Kühn LXXIII 80.
— im Meerwasser, nach Malaguti, Durocher u. Sarzeaud LXXVI 221.
Kupfercyanür, Krystallform desselben LXXIV 206.
Kupferoxyd, amyloxydschwefelsaures LXXV 292.
— borsaures LXXVI 267.
Kupferrhodanür-Rhodanid LXXVI 93.
Kupfersulfuret, sulfocarbaminsaures LXXIII 31.
Kupfervitriol, electr. Leitungswiderstand desselben LXXIII 11.

L.

Lecithin, Bestandtheil der Karpfeneier LXXVI 361.
Leitungsvermögen, electrisches, der Schwefelsäure, über die Abhängigkeit desselben von der Temperatur und dem Concentrationsgrade, von Becker LXXV 94.
Leitungswiderstand, electrischer, von Flüssigkeiten, über die Abhängigkeit desselben von der Temperatur, von E. Becker LXXIII 1.
Licht, Einfluss desselben auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs, nach Schönbein LXXVI 225.
— polarisirtes, Anwendung desselben in chemischen Untersuchungen, von Biot LXXVI 189.
— — Wirkung des Magneten darauf, von Matteucci LXXVI 197.
Luft, Zusammensetzung derselben in Moskau während der Cholerazeit, von Laskowsky LXXV 176.

M.

Magnesia, amyloxydschwefels. LXXV 288.
Magnesia, arsenigsaure LXXIV 221.
— arsensaure LXXVI 250.
— borsaure LXXVI 265.
— Trennung derselben von den Alkalien, von Ebelmen LXXVI 373.
Magnesium, Aequivalent desselben, nach Marchand und Scherer LXXVI 219.
Magnetisirung von Eisenstäben durch den galvanischen Strom, v. Buff und Zamminer LXXV 83.
Magnetismus und Diamagnetismus LXXVI 199.
Manganoxydul, amyloxydschwefelsaures LXXV 289.
— arsenigsaures LXXIV 222.
Mannit LXXIII 66.
— über einige Verbindungen desselben, von Knop LXXIV 347.
— ameisensaurer LXXIV 348.
Meconium, über Nachweisung von dadurch entstandenen Flecken, v. Fresenius LXXV 116.
Melanilin, Einwirkung der Wärme auf dasselbe LXXIV 19.
Melanocarbimid LXXIV 23.
Melanoximid LXXIV 6.
— Einwirkung der Wärme auf dasselbe LXXIV 23.
Mellonkalium, über einige Zersetzungsproducte desselben, von Henneberg LXXIII 228.
Mennige, Zusammensetzung ders., nach Mulder LXXVI 255.
Mesitilol, über die Zusammensetzung desselben, von Cahours LXXIV 106.
Mesityloxyd, Verhalten dessen gegen Schwefelkohlenstoff und Ammoniak LXXVI 296.
Metacetonsäure, Methode zur Darstellung derselben, von Keller LXXIII 205.
— Bildung derselben durch Oxydation von Terpentinöl LXXV 105.
Metalle, rhomboëdrische, über die Krystallform derselben, von H. Rose LXXVI 243.
Methyläthylanilin LXXIV 152.
Methylamin, Oxydationsproduct des Codeïns LXXV 81.
— Darstellung und Eigenschaften desselben, n. Wurtz LXXVI 318.
— Wirkung der Wärme darauf LXXVI 319.

Methylamin, Wirkung von Chlor, Brom und Jod darauf LXXVI 319.
— bromwasserstoffs. LXXVI 321.
— jodwasserstoffsaures LXXVI 322.
— kohlensaures LXXVI 322.
— salpetersaures LXXVI 322.
— salzsaures LXXVI 320.
— schwefelsaures LXXVI 322.
— -Goldchlorid LXXVI 321.
— -Quecksilberchlorid LXXVI 321.
Methylanilin LXXIV 150.
— -Platinchlorid LXXIV 151.
Methyloxyd, carbanils. LXXVI 291.
Methyloxamid LXXVI 324.
Methyloxaminsäure LXXVI 324.
Methylunterschwefelsäure, identisch mit Sulfmethylschwefels. LXXVI 289.
Milch, von der Kuh, Aschenanalyse derselben, v. Weber LXXVI 389.
Milchsäure, über die künstliche Bildung derselben, von Strecker LXXV 27.
Misy, vom Rammelsberge bei Goslar, Analyse desselben, v. List LXXIV 239.
Molybdän, Aequivalent desselben, n. Berlin LXXVI 273.
Molybdänoxyd, molybdäns. LXXVI 373.
Molybdänsäure, über einige Salze derselben, v. Berlin LXXVI 272.
Morin LXXVI 348.
Moringerbsäure LXXVI 349.
Morinkalk LXXVI 349.
Morphin, Zersetzung desselben durch Kali LXXIII 210.
— cyanursaures LXXIV 84.
— flufssaures LXXIV 80.
— harnsaures LXXIV 82.
— hippursaures LXXIV 84.
Morus tinctoria, über die Farbstoffe derselben, von Wagner LXXVI 347.
Muskelfaser, über das Fibrin derselben, von Liebig LXXIII 125.

N.

Naphtalin, Chlorverbindungen desselben, v. Laurent LXXVI 298.
— -bichlorid LXXVI 298.
— -bichlorobromid LXXVI 299.
Narcotin, Zersetzung durch Kali LXXIII 208.
Natron, amyloxydschwefels. LXXV 285.
Natron, schwefelsaures, mit 8 Aeq. Wasser LXXVI 228.
— schwefelsaures, übersättigte Lösungen desselben LXXVI 227.
— -Ammoniak, arsens. LXXVI 249.
— -Kali, oxalsaures, Nichtexistenz desselben, nach Rammelsberg LXXVI 277.
Nickeloxydul, amyloxydschwefels. LXXV 294
Nicotin, über einige neue Salze desselben, v. Bödeker LXXIII 372.
— -Jodid-Quecksilberjodid LXXIII 373.
— -Quecksilberchlorid LXXIII 372, LXXIV 201.
— -Quecksilberchlorid-Cyanid LXXIII 374.
Nitranilin, Einwirkung des Bromäthyls auf, dasselbe LXXIV 146.
— -Platinchlorid LXXIV 147.
Nitroanisidin, von Cahours LXXIV 301.
— bromwasserstoffsaures LXXIV 303.
— salpetersaures LXXIV 304.
— salzsaures LXXIV 303.
— schwefelsaures LXXIV 304.
— -Platinchlorid LXXIV 305.
Nitroanisol, von Cahours LXXIV 299.
— Einwirkung von Schwefelammonium auf dasselbe LXXIV 300.
Nitroazoxibenzid LXXV 72.
Nitrobenzanisidin LXXIV 305.
Nitrobenzid LXXV 73.
Nitrocinnanisidin LXXIV 306.
Nitromannit, über denselben, von Strecker LXXIII 59, LXXIV 350.
Nitrophenessäure, Einwirkung von Schwefelwasserstoff darauf LXXV 68.
Nitrophenetidin LXXIV 316.
Nitrophenol LXXV 359.
Nitrotyrosin, salpetersaures LXXIII 76.
— -Silberoxyd LXXIII 77.
Nitroprussidammonium LXXIV 334.
— -barium LXXIV 329.
— -calcium LXXIV 335.
— -eisen LXXIV 332.
— -kalium LXXIV 327.
— -kupfer LXXIV 332.
— -natrium LXXIV 328.
— -silber LXXIV 331.
— -wasserstoffsäure LXXIV 325.
— -zink LXXIV 333.

Nitroprussidverbindungen, Zersetzung durch kaust. Alkalien LXXIV 336.
— — Einwirkung der alkalischen Schwefelmetalle darauf LXXIV 337.
Notizen, chemische, von Bolley LXXV 239.

O.

Ochsengalle, über eine eigenthümliche Umsetzung derselben, von Enderlin LXXV 154.
Oele, bei Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene Vegetabilien entstehende, von Stenhouse LXXIV 278.
— über das Verhalten einiger fetten zu saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, von Arzbächer LXXIII 199.
Oenanthylsäure, Oxydationsproduct von Fetten LXXIII 201.
— und Capronsäure, von Brazier und Gofsleth LXXV 249.
— Zersetzung derselben durch den galvanischen Strom LXXV 268.
Osmium-Iridium, Krystallform desselben LXXVI 245.
Oxalsäure, quantitative Bestimmung derselben, nach H. Rose LXXVI 374.
Oxanilamid LXXIII 184.

P.

Papaverin, über dasselbe, von G. Merck LXXIII 50.
— chlorwasserstoffs. LXXIII 52.
— salpetersaures LXXIII 54.
— -Platinchlorid LXXIII 53.
Paravitellin, Bestandtheil der Karpfeneier LXXVI 360.
Pentathionsäure, Bildung derselben, nach Sobrero u. Selmi LXXVI 237.
Perspiration LXXIII 93.
Perubalsam, über denselben, von E. Kopp LXXVI 357.
Pflanzenzelle, über die Zusammensetzung der Wand derselben, von Mitscherlich LXXV 305.
Phenide, eine neue Klasse von organischen Verbindungen, nach Laurent und Gerhardt LXXV 75.
Phenetol, Untersuchung desselben, von Cahours LXXIV 298.
Phenol, aus Anilin durch Zersetzung mittelst salpetriger Säure LXXV 360 und LXXVI 285.
Phloridzin, über das, von Roser LXXIV 178.
— Notiz über die chemische Formel desselben, von Strecker LXXIV 184.
Phosphor, amorphe Modification desselben, nach Schrötter LXXVI 232.
— über das Leuchten desselben, von Marchand LXXVI 222.
Phosphorchlorid, über die Einwirkung von Schwefel auf dasselbe, von Gladstone LXXIV 88.
Phosphorschwefelchlorid, v. Gladstone LXXIV 94.
Photographie, Bericht über dieselbe, LXXVI 195.
Phtalsäure, identisch mit Alizarinsäure LXXV 12.
— aus Purpurin LXXV 25.
Piperin, Krystallform desselb. LXXIV 204.
Platinamin LXXVI 311.
Platinamin, oxalsaures LXXVI 310.
— salpetersaures LXXVI 309.
— zweifach salpeters. LXXVI 310.
— zweifach salzsaures LXXVI 308.
— zweif. schwefels. LXXVI 311.
Platinbasen, über dieselben, von Gerhardt LXXVI 307.
Platinsalmiak, über die Einwirkung von Ammoniak auf denselben, v. Gerhardt und Laurent LXXIII 223.
Propylen und deren Homologe, Einwirkung des Broms und Chlors darauf, v. Cahours LXXVI 282.
Purpurin, n. Wolff u. Strecker LXXV 20.
Pyrofucusel, v. Stenhouse LXXIV 289.

Q.

Quecksilberoxyd, amyloxydschwefelsaures LXXV 293.

R.

Radicale, organische, Untersuchung über dieselben, von Frankland LXXIV 41.
— über die chemische Constitution

und Natur derselben, von Kolbe LXXV 211 und LXXVI 1.
Realgar LXXIV 188.
Respiration der Thiere, über dieselbe, v. Regnault u. Reiset LXXIII 92; 129; 257.
Rhabarber, Oxydationsproduct desselben mittelst Salpetersäure, von Garot LXXVI 353.
— — — von Meurin LXXVI 353.
Rhamnus frangula, Zusammensetzung der Rinde, nach Binswanger LXXVI 356.
Rheumatismuskette, Goldberger'sche LXXIII 376.
Rhodan, über einige Verbindungen desselben, von Hull LXXVI 93.
Ricinusöl, Prüfung desselben mittelst Alkohol LXXVI 359.
Roheisen, über einen Rückstand von der Auflösung desselben LXXIV 112 und LXXVI 246.
— über den Stickstoffgehalt desselben, von Marchand LXXVI 245.

S.

Salicyläther, Einwirkung der wasserfreien Alkalien darauf LXXIV 314.
Salpeteräther, Bereitung desselben, nach Grant LXXVI 282.
Salpetersäure, electr. Leitungswiderstand derselben LXXIII 8.
— über die wasserfreie, von Deville LXXIV 96.
Salzlösungen, Uebersättigung derselben, n. Loewel LXXVI 227.
Säuren, fette, Einwirkung der Hitze auf dieselben, bei Gegenwart von alkalischen Basen, von Cahours LXXVI 287.
Sandelholz, über den Farbstoff desselben, von Weyermann und Häffely LXXIV 226.
Santalsäure LXXIV 226.
Saponin, über dasselbe, v. Le Beuf LXXVI 354.
Sauerstoff, Einfluss des Lichts auf die chemische Thätigkeit desselben, nach Schönbein LXXVI 225.
Schwefel, über die Bestimmung desselben in organischen Verbindungen, von Debus LXXVI 88.
Schwefelantimon, Verhalten desselben gegen Sauerstoff, unter Einfluss des Lichts LXXVI 226.
Schwefelarsen, Verhalten desselben gegen Sauerstoff, unter Einfluss des Lichts LXXVI 226.
Schwefeläthyl, kohlensaures LXXV 136.
Schwefelblei, Verhalten desselben gegen Sauerstoff, unter Einfluss des Lichts LXXVI 225.
Schwefelcyankalium, Bereitung desselben LXXIII 229.
Schwefelsäure, electr. Leitungswiderstand derselben LXXIII 6.
— electr. Leitungsvermögen derselben, von Becker LXXV 94.
— Hydrate derselben, n. Jacquelain LXXVI 233.
Schwefelstibäthyl LXXV 336.
Schweflige Säure, Zersetzung derselben durch Schwefelwasserstoff, nach Sobrero u. Selmi LXXVI 237.
Scillitin, von Bley LXXVI 355.
Selenstibäthyl LXXV 337.
Siedepunkt, über den Einfluss der Elemente auf denselben, von Schröder LXXVI 176.
Silber, Legirung desselben mit Kupfer, nach Levol LXXVI 242.
— im Meerwasser, n. Malaguti, Durocher u. Sarzeaud LXXV 221.
Silberoxyd, amyloxydschwefelsaures LXXV 292.
— chrysanissaures LXXIV 310.
— cyamelursaures LXXIII 241.
Sprudelstein, Carlsbader, Arsenikgehalt desselben LXXIII 217.
Stabeisen, Analyse eines warm- u. kaltbrüchigen LXXIV 360.
Stärkemehl, über eine neue damit isomere Substanz, von Gottlieb LXXV 51.
Stahl, über den Stickstoffgehalt desselben, von Marchand LXXVI 245.
Stibäthyl, v. Löwig u. Schweizer LXXV 315.
— -oxyd LXXV 330.
— salpetersaures LXXV 332.
— schwefelsaures LXXV 334.
— -säure LXXV 325.
Stickstoff-Titan LXXIII 43.
— -Bor, von Wöhler LXXIV 70.

Stickstoffphosphorsäure LXXVI 87.
Storax, über denselben, v. E. Kopp LXXVI 357.
Strontian, arsenigsaurer LXXIV 220.
— arseniksaurer LXXVI 250.
— borsaurer LXXVI 264.
Strychnin, flufssaures LXXIV 77.
— hippursaures LXXIV 84.
— oxalursaures LXXIV 83.
Styracin, über die Zusammensetzung desselben, v. Strecker LXXIV 112.
— über dasselbe, v. Wolff LXXV 297.
Styron, Darstellung desselben, nach Wolff LXXV 299.
Sulfanilsäure LXXIII 188.
Sulfanisol LXXIV 311.
Sulfäthylschwefelsäure und Sulfmethylschwefelsäure, identisch mit Aethyl- und Methylunterschwefelsäure LXXVI 289.
Sulfocarbaminsäure, über die Verbindungen derselben, von Debus LXXIII 26.
Süfswasserpflanzen, über das Vorkommen von Jod darin, nach Chatin LXXV 60.

T.

Tellur, Krystallf. desselben LXXVI 244.
Terpentinöl, über die flüchtigen Oxydationsproducte desselben mittelst Salpetersäure, v. Schneider LXXV 101.
Thiofucusol, v. Stenhouse LXXIV 288.
Thionreihe, über die Säuren derselben, von Fordos und Gèlis LXXVI 238.
Thonerde, amyloxydschwefelsaure LXXV 289.
— salpetersaure LXXVI 248.
Titan, über die Natur des metallischen, v. F. Wöhler LXXIII 34.
— -chlorid, über eine Verbindung desselben mit Cyanwasserstoff, von Wöhler LXXIII 226.
— -säure, Methode zur Darstellung derselben LXXIV 212.
Toluen, erhalten aus den flüchtigen Oelen des Holzgeistes LXXVI 287.
Traubenzucker, über einen homologen desselben, von Laurent LXXVI 358.
Triäthylamin, Bildung desselben LXXIV 162.
Trichlornaphtalin LXXVI 300.
Trinitroanisol, Einwirk. v. Schwefelammonium darauf, v. Cahours LXXIV 306.
Trinitrobenzophenid LXXV 78.
Tyrosin, über ein Zersetzungsproduct desselben, v. A. Strecker LXXIII 70.

U.

Uran, rothe Schwefelverbindungen desselben, von Patera LXXVI 254.

V.

Valeren LXXIV 59.
Verbrennungsversuche mit chlorsaurem Kali, v. Vogel LXXIV 114.

W.

Wachs, spec. und latente Wärme desselben LXXVI 105.
Wärme, Entwicklung derselben bei chemischen Verbindungen, von Andrews LXXVI 160.
— das mechanische Aequivalent derselben, n. Joule LXXVI 170.
— strahlende, nach Provostaye und Dessains LXXVI 182.
Wallrath, spec. und latente Wärme desselben LXXVI 105.
Wasser, Erniedrigung des Gefrierpunktes desselben durch mechanischen Druck, nach Thomson LXXVI 172.
Weinsäure, Rotationsvermögen derselben LXXVI 190.
Weizen, Aschenanalyse, von Baer LXXVI 381.
Wiesbaden, Kochbrunnen, über den Zustand des Arsens und Mangans in demselben, von Fresenius LXXV 172.
Wirkung, physiologische, von analog constituirten organischen Materien, v. Schlofsberger LXXIII 212.
Wismuth, Krystallf. desselben LXXVI 244.
Wolfram, über Amidverbindungen

desselben, von Wöhler LXXIII 190.
Wolframmineral, Constitution desselben LXXVI 274.
Wolframnitratamid LXXIII 191.
Wolframnitratamidoxyd LXXIII 194.

X.

Xanthicoxyd, über einen demselben verwandten, im thierischen Organismus vorkommenden Körper, v. Scherer LXXIII 328.
Xylen, erhalten aus den flüchtigen Oelen des Holzgeistes, v. Cahours LXXVI 286.

Z.

Zimmtsäure, aus Styron LXXV 301.
Zinkoxyd, amyloxydschwefelsaures LXXV 289.
Zinksulfuret, sulfocarbaminsaures LXXIII 30.
Zinkvitriol, electr. Leitungswiderstand desselben LXXIII 8.
Zinnchlorid-Cyanwasserstoff LXXIV 85.
Zinnober, Zersetzung desselben durch salpeters. Silberoxyd LXXV 239.
Zinnoxyd, über die beiden Modificationen desselben, von Wittstein LXXVI 239.
Zucker, über einen neuen aus dem Muskelfleisch gewonnenen, von Scherer LXXIII 322.
— trockne Destillation desselben mit Kalk, von Schwarz LXXVI 292.
— Reaction darauf, v. Maumené LXXVI 377.

Autorenregister.

A.

Abel und Richmond, siehe Richmond und Abel.

Allan, Daturin in dem Harn mit Stramonium vergifteter Personen nachgewiesen LXXIV 223.

Anderson, vorläufiger Bericht über die Wirkung der Salpetersäure auf organische Alkalien LXXV 80.

Andrews, über Wärmeentwicklung bei chemischen Verbind. LXXVI 160

Arzbächer, über das Verhalten einiger fetten Oele zu saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure LXXIII 199.

B.

Baer, Aschenanalyse von Weizen LXXVI 381.

Baudrimont, Abhängigkeit der Festigkeit von der Temperatur LXXVI 132.

Becker, über die Abhängigkeit des electr. Leitungswiderstandes einiger Flüssigkeiten von der Temperatur LXXIII 1.

— über die Abhängigkeit des electr. Leitungsvermögens der Schwefelsäure von der Temperatur und dem Concentrationsgrade LXXV 94.

Becquerel, über Diamagnetismus LXXVI 199.

Beer und Plücker, s. Plücker und Beer.

Beringer, die fabrikmäßige Darstellung der Essigsäure LXXIV 345.

Berlin, über molybdänsaure Salze LXXVI 272.

Berthelot, über mechanische Ausdehnung von Flüssigkeiten und Condensation v. Gasen LXXVI 129.

Binswanger, über die Rinde von Rhamnus frangula LXXVI 356.

Biot, Anwendung des polarisirten Lichts in chemischen Verbindungen LXXVI 189.

Bley, über chinesische Galläpfel LXXVI 335.

— über Scillitin LXXVI 355.

Bolley, chemische Notizen LXXV 239.

Boudet, über Enthaarungsmittel LXXVI 364.

Brazier und Gofsleth, Beiträge zur Geschichte der Capronsäure und Oenanthylsäure LXXV 249.

Broquette, Animalisirung der Baumwollenfaser LXXVI 372.

Buchner, A., briefliche Nachricht über einen Kohlenstickstoff und Schwefelgehalt gewisser Eisensorten LXXIII 215.

Buff und Zamminer, über die Magnetisirung v. Eisenstäben durch den galvanischen Strom LXXV 83.

C.

Cahours, über die Zusammensetzung des Mesitilols LXXIV 106.

— Versuche über Anisol und Phenetol LXXIV 298.

— Einwirkung v. Chlor und Brom auf das Propylen und seine Homologe LXXVI 282.

— die flüchtigen Oele des Holzgeistes LXXVI 286.

— Einwirkung der Hitze auf die fetten Säuren bei Gegenwart von alkalischen Basen LXXVI 287.

Chancel, über Verbindungen der Carbanilsäure mit Aethyloxyd und Methyloxyd LXXVI 291.

Chatin, über das Vorkommen von Jod in den Süfswasserpflanzen LXXV 61.
Christison, über Gummigutta LXXVI 343.

D.

Danson, über Amylunterschwefelsäure LXXVI 290.
Dauber, über die Krystallformen einiger organischen Körper LXXIV 200.
Debus, über die Verbindungen der Sulfocarbaminsäure LXXIII 26.
— über einige Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats LXXV 121.
— über die Bestimmung des Schwefels in flüchtigen organischen Verbindungen LXXVI 88.
Desains und Provostaye, siehe Provostaye und Desains.
Dessaignes, Bildung von Bernsteinsäure durch Oxydation von Buttersäure LXXIV 361.
— Bildung v. Bernsteinsäure durch Gährung LXXVI 279.
Deville, über die wasserfreie Salpetersäure LXXIV 96.
Duncan, über chromsaure Salze LXXVI 251.

E.

Ebelmen, Trennung der Magnesia von den Alkalien LXXVI 373.
Edwards, Verhalten der arsenigen Säure gegen Albumin LXXVI 365.
Elderhorst, über einige neue Salze von organischen Basen LXXIV 77.
Enderlin, über den Kaligehalt des Blutes LXXV 150.
— über eine eigenthümliche Umsetzung der Ochsengalle LXXV 154.
— über die Menschengalle LXXV 162.
— über das Bilin LXXV 166.
— über die Anwesenheit der Galle in dem Blute LXXV 167.
Erdmann und Marchand, Aequivalentgew. des Calciums LXXVI 219.
Esprit, reducirende Wirkung der Kohle LXXVI 275.

F.

Faraday, Versuche über Diamagnetismus LXXVI 213.
Fehling, über das Vorkommen von Jod in Landflanzen LXXV 67.
Field, Aschenanalyse von Cactus LXXVI 382.
Fleitmann, über die Bildung von Ammoniak aus Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft LXXVI 127.
Fordos und Gélis, über das Verhalten der Thionsäuren LXXVI 238.
Frankland, Untersuchung über die organischen Radicale LXXIV 41.
Fresenius, über die Nachweisung von durch Meconium entstandenen Flecken LXXV 116.
— über den Zustand, in welchem das Arsen und Mangan im Sinter des Kochbrunnens zu Wiesbaden vorkommt LXXV 172.
Fridau, über einen Alaunfels von Gleichenberg LXXVI 106.

G.

Garot, über Rhabarber LXXVI 353.
Gélis und Fordos, siehe Fordos und Gélis.
Gerhardt, über die Platinbasen LXXVI 307.
Gerhardt und Laurent, siehe Laurent und Gerhardt.
Gladstone, über die Einwirkung von Schwefel auf Phosphorchlorid LXXIV 88.
— über Chlorphosphorstickstoff u. seine Zersetzungsprod. LXXVI 74.
Gobley, Cumarin in den Fahamblättern LXXVI 354.
— über die Zusammensetzung der Karpfeneier LXXVI 359.
Gofsleth und Brazier, siehe Brazier und Gofsleth.
Gottlieb, über eine neue, mit Stärkemehl isomere Subst. LXXV 51.
Graham, Beobachtungen über die Aetherbildung LXXV 108.
— über die Bewegung von Gasen LXXVI 138.
Grant, Bereitung von Salpeteräther LXXVI 282.

H.

Häffely und Weyermann, siehe Weyermann und Häffely.

Hausmann, Bemerkungen über arsenige Säure, Realgar und Auripigment LXXIV 188.

Henneberg, über einige Zersetzungsproducte des Mellonkaliums LXXIII 228.

Herapath, Aschenanalyse von spanischen Kartoffeln u. Eddo LXXVI 383.

Hlasiwetz, Einwirk. v. Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Aceton, Methyloxyd etc. LXXVI 294.

— und Rochleder, siehe Rochleder und Hlasiwetz.

Hofmann, A. W., über zwei neue Reihen flüchtiger organischer Basen LXXIII 91.

— Beiträge zur Kenntnifs der flüchtigen organischen Basen LXXIII 180, LXXIV 1. 33. 117 u. LXXV 356.

— über das Verhalten der Cuminsäure im thierischen Organismus, LXXIV 342.

Horsford, über den Ammoniakgehalt der Atmosphäre LXXIV 243.

Hull, über einige Rhodan-Verbindungen LXXVI 93.

Hunt, Zersetzung des Anilins durch salpetrige Säure LXXVI 285.

J.

Jacquelain, über die Hydrate der Schwefelsäure LXXVI 233.

Joule, über das mechanische Aequivalent der Wärme LXXVI 170.

K.

Kekulé, über die Amyloxydschwefelsäure und einige ihrer Salze LXXV 275.

Keller, Methode zur Darstellung gröfserer Mengen von Metacetonsäure LXXIII 205.

— Zusammensetzung des Brodes LXXVI 363.

Klein, über einige Verbindungen von Metallchloriden mit Cyanchlorid und Cyanwasserstoffsäure LXXIV 85.

Knoblauch und Tyndall, über Diamagnetismus LXXVI 205.

Knop, über einige Verbindungen des Mannits LXXIV 347.

Kolbe, über die chemische Natur und Constitution der organischen Radicale LXXV 211 u. LXXVI 1.

Kopp, E., über Storax und Perubalsam LXXVI 357.

Kotschoubey, über arsensaure Salze LXXVI 249.

Kühn, O. B., über das Aequivalent des Kupfers und einige Salze desselben LXXIII 80.

— über Benutzung des Leuchtgases bei chemischen Versuchen LXXIV 115.

Kyd, über die chemische Formel d. Nitroprussidverbindungen LXXVI 340.

L.

Laskowsky, L., über die Zusammensetzung der Luft während der Cholerazeit in Moskau LXXV 176.

Laurent, Chlorverbindungen des Naphtalins LXXVI 298.

— über borsaure Salze LXXVI 257.

— einen Homologen des Traubenzuckers LXXVI 358.

— und Gerhardt, Verbindungen des Bittermandelöls LXXVI 302.

— — — über die Einwirkung von Ammoniak auf Platinsalmiak LXXIII 223.

— — — über die stickstoffhaltigen Verbindungen der Diphenreihe LXXV 67.

— — — über die Phenide, eine neue Klasse von organischen Verbindungen LXXV 75.

Leblanc, Verhalten des Kohlenoxyds gegen Kupferoxydullösungen LXXVI 278.

Le Beuf, über Saponin LXXVI 354.

Lefort, über das Aequivalent des Chroms und einige Hydrate des Chromoxyds LXXV 106.

Levol, über die Legirung von Silber und Kupfer LXXVI 242.

Liebig, J., über das Fibrin der Muskelfaser LXXIII 125.

Limpricht, über die aus Cyansäure und Aether entstehenden Verbindungen LXXIV 208.

List, Analyse des Misy vom Rammelsberg bei Goslar LXXIV 239.
— Analyse des Picroliths von Reichelstein in Schlesien LXXIV 241.
Loewel, über Uebersättigung von Salzlösungen LXXVI 227.
Lovering, über das Aeroïdbarometer LXXVI 133.
Löwig u. Schweizer, über Stibäthyl LXXV 315.

M.

Malaguti, Durocher und Sarzeaud, über die Gegenwart von Silber, Blei und Kupfer im Meerwasser LXXVI 221.
Marchand, über das Leuchten des Phosphors LXXVI 222.
— und Scherer, über das Aequivalent d. Magnesiums LXXVI 219.
— über den Stickstoffgehalt des Roheisens und Stahls LXXVI 245.
Matteucci, über die Wirkung des Magneten auf das polarisirte Licht LXXVI 197.
Maumènè, Aequivalent des Eisens LXXVI 220.
— Reaction auf Zucker LXXVI 377.
Merk, über Papaverin LXXIII 50.
Meurin, über Rhabarber LXXVI 353.
Mitscherlich, über die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle LXXV 305.
Mulder, Zusammensetzung der Mennige LXXVI 255.
Müller, über die Gesetze des Electromagnetismus LXXV 247.
Muspratt, über die Identität von Methyl- und Aethylunterschwefelsäure mit Sulfmethyl- und Sulfäthylschwefelsäure LXXVI 289.

O.

Ordway, über salpetersaure Salze des Eisenoxyds, Chromoxyds und der Thonerde LXXVI 247.

P.

Paget, über das Gefrieren von Eiweifs LXXVI 363.
Patera, über rothe Uranverbindungen LXXVI 254.
Person, über die latente Wärme des Eises LXXVI 97.
Planta, über die Zusammensetzung einiger natürlichen organischen Salzbasen LXXIV 245.
— und Wallace, über das Apiin LXXIV 262.
Playfair, über die Nitroprussidverbindungen, eine neue Klasse von Salzen LXXIV 317.
Plücker und Beer, Versuche über Diamagnetismus LXXVI 210.
Poleck, Aschenanalyse von Eigelb und Eiweifs LXXVI 385.
Price, D., Kreatin im Fleisch des Wallfisches LXXVI 362.
Prevostaye und Desains, über strahlende Wärme LXXVI 182.

R.

Rammelsberg, über oxalsaures Natron-Kali LXXVI 277.
Rau, Kleber und Stärkemehl im Weizen LXXIV 108.
Regnault und Reiset, chemische Untersuchung über die Respiration der Thiere LXXIII 92; 129; 257.
Reich, Bereitung von Bernsteinsäure aus dem Rückstand von der Salpeteräthérbereitung LXXVI 280.
Reichenbach, Abwehr LXXIV 363.
Reiset, siehe Regnault.
Reynoso, Verbindungen von Ferrocyannickel mit Ammoniak LXXVI 277.
Richmond u. Abel, über chromsaures Ammoniak und Doppelsalze desselben LXXVI 251.
Rochleder, Notiz über einige Zersetzungsproducte des Caffeins LXXIII 56.
— Notiz über Cholestrophan LXXIII 123.
— und Hlasiwetz, über d. Wurzel d. Chiococca racemosa LXXVI 338.
Rose, G., über die Analogie in der Form von Schwefel- und Sauerstoffverbindungen LXXVI 243.
— über die Krystallform d. rhomboëdrischen Metalle LXXVI 243.
Rose, H., quantitative Bestimmung der Oxalsäure LXXVI 374.
— Anwendung von Kieselfluorwasserstoff in der quantitativen Analyse LXXVI 374.

Roser, Analyse v. Blutasche LXXIII 334.
— über das Phloridzin LXXIV 178.
Ruhach, Analyse eines warm- und kaltbrüchigen Stabeisens LXXIV 360.

S.

Scharling, über d. Githagin LXXIV 351.
— über die Darstellung von Aetherarten, mit Hülfe von Kali und verschiedenen natürlichen Balsamen LXXIV 230.
Scherer, über eine neue aus dem Muskelfleisch gewonnene Zuckerart LXXIII 322.
— über einen im thierischen Organismus vorkommenden, dem Xanthicoxyd verwandten Körper LXXIII 328.
Schlieper, Berichtigung eines Irrthums LXXIII 225.
Schlofsberger, über die physiologischen Wirkungen analog constituirter Materien LXXIII 212.
Schneider, über die Constitution des Wolframminerals LXXVI 274.
— über die flüchtigen Oxydationsproducte des Terpentinöls LXXV 101.
Schönbein, Einfluss des Lichts auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs LXXVI 225.
— reducirende Wirkung der Kohle LXXVI 275.
Schröder, über den Einfluss der Elemente auf den Siedepunkt organischer Verbindungen LXXVI 176.
Schrötter, über die amorphe Modification d. Phosphors LXXVI 232.
Schwarz, über Hippursäure und ihre Oxydationsproducte durch Bleisuperoxyd LXXV 190.
— R., trockne Destillation des Zuckers mit Kalk LXXVI 292.
Schweizer, über das Verhalten des Borax zu Säuren LXXVI 267.
— und Löwig, siehe Löwig u. Schweizer.
Selmi u. Sobrero, siehe Sobrero und Selmi.
Sobrero und Selmi, über die Einwirkung von Chlor auf Metallchloride bei Gegenwart von Chloralkalien LXXVI 234.
— — — über die Zersetzung der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoff LXXVI 237.
Staffel, Aschenanalyse von Rofskastanie und Wallnufs LXXVI 379.
— Aschenanalyse von Kalb- und Rindfleisch LXXVI 384.
Stein, über einige Salze der arsenigen Säure LXXIV 218.
Stenhouse, über die Oele, die bei Einwirkung von Schwefelsäure auf verschiedene Vegetabilien entstehen LXXIV 278.
Strecker, A., über Nitromannit LXXIII 59.
— über ein Zersetzungsproduct des Tyrosins LXXIII 70.
— Fundamentalversuche über die Bestimmung der unorganischen Bestandtheile organischer Körper LXXIII 339.
— über die Zusammensetzung des Styracins LXXIV 112.
— über die chemische Formel des Phloridzins LXXIV 184.
— über die künstliche Bildung der Milchsäure und einen neuen dem Glycocoll homologen Körper LXXV 27.
— über eine neue Bildungsweise des Aethylamins LXXV 46.
— und Wolff, über die rothen Farbstoffe des Krapps LXXV 1.

T.

Thomson, Erniedrigung des Gefrierpunktes des Wassers durch mechanischen Druck LXXVI 172.

U.

Ullgreen, über Aridium, ein wahrscheinlich neues Metall LXXVI 239.

V.

Varrentrapp, über Kadmium-Zinnamalgam LXXIII 256.
Vogel, jun., über einige Reagentien auf Chinin LXXIII 221.
— einige Verbrennungsversuche mit chlorsaurem Kali LXXIV 114.
Volkmann, über Blutbewegung LXXVI 137.

W.

Wagner, über die Farbstoffe von Morus tinctoria LXXVI 347.
Weber, R., Analyse der Asche von Ochsenblut und Kuhmilch LXXVI 389.
— Analyse der Asche von dem Fleisch, Serum und Blutkuchen eines Pferdes LXXVI 386.
Wertheim, über die Constitution einiger Alkaloïde LXXIII 208.
Weyermann und Häffely, über den Farbstoff des Sandelholzes LXXIV 226.
Wildenstein, Analyse der Asche von Kolbenhirse LXXVI 383.
Willigk, Untersuchung d. Wurzel v. Cephaëlis Ipecacuanha LXXVI 342.
Wiese, Spannkraft der Dämpfe in höheren Regionen LXXVI 175.
Wöhler, über die Natur des metallischen Titans LXXIII 34.
— über Amidverbindungen d. Wolframs LXXIII 190.
Wöhler, über eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanwasserstoff LXXIII 226.
— Verhalten des Arseniks, Antimons und Zinns zu Chlorschwefel LXXIII 374.
— über den Stickstoffbor LXXIV 70.
— Methode zur Darstellung reiner Titansäure LXXIV 212.
Wolff, über Asparaginsäure aus Aepfelsäure LXXV 293.
— über das Styracin LXXV 297.
— und Strecker, über die rothen Farbstoffe des Krapps LXXV 1.
Wurtz, über die dem Ammoniak homologe Reihe v. Basen LXXVI 317.

Z.

Zamminer, über den Winkel der optischen Axen zweiaxiger Krystalle LXXVI 121.
— und Buff, siehe Buff und Zamminer.

Druck der Lichtenberger'schen Buchdruckerei (W. Keller) in Giessen.

Berichtigungen.

Bd. LXXIV.

Seite 211 Zeile 2 v. u. lies : Aethylamin statt : Methylamin

Bd. LXXV.

„ 220 „ 13 v. u. lies : aus dem Oel des ölbildenden Gases statt : aus dem ölbildenden Gase

„ 222 „ 8 v. o. lies : auf Aethylchlorid statt: auf Aldehydchlorid

„ 233 „ 11 v. u. lies : $\underbrace{HO \,.\, (C_2\, Cl_3)\widehat{}C_2,\, O_3}_{\text{Chloressigsäure.}}$

„ 234 „ 8 v. o. lies : + 2 S statt : S.

„ 293 „ 7 v. u. lies : Asparagin statt : Asparigin

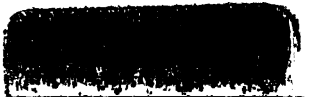
Bd. LXXVI.

„ 17 „ 16 v. o. lies : daher statt : wenig

„ 25 „ 17 v. o. lies : Acetylsäure überzuführen, oder statt : Acetylsäure, oder

„ 29 „ 6 v. o. lies : und sie 1 At. statt : und 1 At.

„ 38 „ 4 v. o. lies : enthalten ist statt : enthalten sind

„ 47 „ 8 v. o. lies : Salzbilders statt Basenbilders.

„ 59 „ 4 v. o. lies : geben statt giebt